

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Igor Ahac

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Doc. dr. sc. Hrvoje Juretić, dipl. ing.

Doc. dr. sc. Hrvoje Cajner, dipl. ing.

Student:

Igor Ahac

Zagreb, 2015.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentorima, dr. sc. Hrvoju Juretiću i dr. sc. Hrvoju Cajneru na pomoći tijekom izrade rada i smjernicama u trenucima kada se kraj nije nazirao.

Posebna zahvala kolegama iz Laboratorija za vodu, gorivo i mazivo, Goranu Smoljaniću, mag. ing. mech. te laborantu Marku Skozritu na velikoj kolegijalnosti i pomoći oko laboratorijskih eksperimenata.

Naposljetku, zahvaljujem kolegama studentima na razumijevanju tijekom istovremenog rada u Laboratoriju.

Igor Ahac



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum: 6 - 11 - 2015	Prilog
Klasa: 602-04/15-613	
Ur.broj: 15-1703-15-424	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student:

Igor Ahac

Mat. br.: 0035172856

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

Optimiranje koagulacijske predobrade sirove vode bogate prirodnim organskim tvarima

Naslov rada na
engleskom jeziku:

Optimization of coagulation pretreatment of raw water rich in natural organic matter

Opis zadatka:

Prirodne organske tvari (POT) složena su smjesa organskih spojeva različitog molekulskog sastava i veličine koji se javljaju u površinskim i podzemnim vodama kao posljedica prirodnih procesa u okolišu. Njihova sveprisutnost u vodenom okolišu uzrokuje mnoštvo problema u obradi i distribuciji voda namijenjenih ljudskoj uporabi kao što su povećana potrošnja koagulanata i dezinfekcijskih sredstava, povećano nastajanje mulja i štetnih dezinfekcijskih nusprodukata, blokiranje membrana, poticanje biološkog obraštanja u distribucijskim sustavima i dr. Uklanjanje POT-a postupkom modificirane koagulacije (engl. *enhanced coagulation*) često je prvi izbor za postrojenja koja primjenjuju konvencionalne postupke obrade vode (koagulacija/flokulacija-taloženje-filtracija) jer zahtijeva minimalne preinake postojećeg sustava. Ispitivanje postupka koagulacije ciljano preinačenog za maksimalno smanjenje sadržaja POT-a u vodi uobičajeno se provodi u tzv. floc testerima i to pristupom „pokušaja i pogrešaka“ (engl. *trial and error approach*) koji se temelji na mijenjanju razine jednog faktora držeći ostale faktore konstantnima. Kako bi se smanjilo vrijeme eksperimentiranja i maksimizirala informacija sve se više primjenjuju modeli pokusa iz područja metodologije odzivne površine (engl. *response surface methodology* – *RSM*). Uporabom takvih modela pokusa omogućuje se kako analiza utjecaja glavnih faktora tako i njihovih interakcija na promatrani odziv osiguravajući adekvatnu podlogu za optimizaciju.

U teorijskom dijelu ovog rada potrebno je obraditi porijeklo, sastav i osnovne karakteristike prirodnih organskih tvari u vodi, opisati surogatne parametre za njihovu kvantifikaciju, prikazati osnove postupka modificirane koagulacije i teorijske aspekte RSM-a.

U eksperimentalnom dijelu potrebno je odabrati odgovarajući plan pokusa čijom provedbom će za karakteristični uzorak (predmetnu vodu) biti moguće odrediti optimalne vrijednosti parametara (vrsta koagulant, pripadajuća doza i pH-vrijednost) pri kojima se postižu maksimalne vrijednosti odziva (uklanjanje POT-a). Kod planiranja i analize rezultata pokusa koristit će se programski paket *Design Expert*.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

Rok predaje rada:

Predviđeni datumi obrane:

24. rujna 2015.

26. studenog 2015.

2., 3. i 4. prosinca 2015.

Zadatak zadao:

Predsjednica Povjerenstva:

doc. dr. sc. Hrvoje Juretić

doc. dr. sc. Hrvoje Čajner

Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	III
POPIS OZNAKA	IV
SAŽETAK.....	V
SUMMARY	VI
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Prirodna organska tvar	2
2.1.1. Parametri za mjerenje prirodne organske tvari	4
2.1.1.1. Sadržaj ukupnog i otopljenog organskog ugljika.....	5
2.1.1.2. UV apsorbancija i specifična UV apsorbancija	7
2.2. Modificirana koagulacija	9
2.3. Faktorski planovi pokusa	12
2.3.1. Usporedba one-factor-at-a-time (OFAT) metode i plana pokusa	18
2.3.2. Metodologija odzivne površine.....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3.1. Eksperimentalni postav i oprema	25
3.1.1. Odabir koncentracija i pH vrijednosti preliminarnog pokusa.....	26
3.1.2. Mjerenje ukupnog i otopljenog organskog ugljika	29
3.1.3. Mjerenje ultraljubičaste (UV) apsorbancije.....	30
3.1.4. Mjerenje sadržaja željeza i aluminija.....	31
3.2. Materijali i metode	32
3.2.1. Priprema uzoraka vode.....	32
3.2.2. Priprema otopina koagulanata.....	33
3.2.3. Priprema kiseline i lužine.....	36
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	38
4.1. Rezultati preliminarnog seta pokusa	38
4.2. Rezultati glavnog seta pokusa.....	43
4.3. Usporedba učinkovitosti koagulanata	51
5. ZAKLJUČAK.....	53
LITERATURA.....	54
PRILOZI.....	56

POPIS SLIKA

Slika 1.	Podjela prirodne organske tvari u vodi.....	2
Slika 2.	Predložena struktura huminske kiseline prema Schulten i Schnitzer.....	3
Slika 3.	Podjela ukupnog ugljika u vodi.....	5
Slika 4.	Pojednostavljena shema uređaja za mjerenje UV apsorbancije	7
Slika 5.	Shema odziva za faktore bez međudjelovanja	13
Slika 6.	Shema odziva za faktore s međudjelovanjem	14
Slika 7.	Model centralno kompozitnog plana pokusa za dva faktora.....	16
Slika 8.	Model plošno centriranog centralno kompozitnog plana pokusa.....	17
Slika 9.	Shematski prikaz dijagrama OFAT eksperimenata.....	19
Slika 10.	Shematski prikaz dijagrama izrađenih planom pokusa	19
Slika 11.	Shema faktorskog plana preliminarnih pokusa za željezo(III) klorid i aluminij-sulfat	26
Slika 12.	Aqualytic Flocc Tester (Model AMF 4, Njemačka)	28
Slika 13.	Shimadzu TOC-V CPH (Shimadzu, Japan)	29
Slika 14.	Hewlett Packard, model 8453 (Hewlett Packard, SAD)	30
Slika 15.	HACH DR/4000 U spektrofotometar i priručnik za korištenje.....	31
Slika 16.	Radne otopine koagulanata	35
Slika 17.	Titracijska krivulja uzorka vode, Županja, 2015.....	37
Slika 18.	Laboratorijski postav za određivanje titracijske krivulje uzorka vode.....	37
Slika 19.	Odzivna površina preliminarnog seta pokusa za željezo(III) klorid	38
Slika 20.	Shema glavnog seta pokusa za željezo(III) klorid.....	39
Slika 21.	Odzivna površina preliminarnog seta pokusa za aluminij-sulfat	40
Slika 22.	Shema glavnog seta pokusa za aluminij-sulfat.....	41
Slika 23.	Odzivna površina glavnog seta pokusa za željezo(III) klorid	44
Slika 24.	Konturni dijagram odzivne površine glavnog seta pokusa za željezo(III) klorid ..	45
Slika 25.	Odzivna površina glavnog seta pokusa za aluminij-sulfat	48
Slika 26.	Konturni dijagram odzivne površine glavnog seta pokusa za aluminij-sulfat	49

POPIS TABLICA

Tablica 1	Minimalna količina uklanjanja prirodne organske tvari.....	10
Tablica 2	pH vrijednosti za drugi stupanj uklanjanja.....	11
Tablica 3	Vrijednosti odziva za faktore bez međudjelovanja	13
Tablica 4	Vrijednosti odziva za faktore s međudjelovanjem	14
Tablica 5	Fizikalno-kemijske karakteristike uzorka vode, Županja, 2015.....	24
Tablica 6	Vrijednosti preliminarnog seta pokusa.....	26
Tablica 7	Odabrane brzine i vremena miješanja	27
Tablica 8	Brzine i vremena miješanja prema preporuci literature	27
Tablica 9	Mjerni rezultati za određivanje koncentracije koncentrirane otopine željezo(III) klorida.....	33
Tablica 10	Doze radne otopine željezo(III) klorida za pipetu.....	34
Tablica 11	Doze radne otopine aluminij-sulfata za pipetu.....	35
Tablica 12	Potrebni volumeni odgovarajućih kiselina za namještanje pH vrijednosti	36
Tablica 13	Vrijednosti glavnog seta pokusa za željezo(III) klorid	39
Tablica 14	Vrijednosti glavnog seta pokusa za aluminij-sulfat	41
Tablica 15	Rezultati glavnog seta pokusa za željezo(III) klorid	43
Tablica 16	Vrijednosti odvajanja otopljenog organskog ugljika i odstupanja od formule za željezo(III) klorid	46
Tablica 17	Rezultati glavnog seta pokusa za aluminij-sulfat	47
Tablica 18	Vrijednosti odvajanja otopljenog organskog ugljika i odstupanja od formule za aluminij-sulfat	50
Tablica 19	Ekvivalentne koncentracije koagulanata	51

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A_{254}	cm^{-1}	Apsorbancija pri 254 nm
ε	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent
b	cm	Duljina puta svjetlosti
c	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Molarna koncentracija tvari u otopini
γ	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Masena koncentracija tvari u otopini
E_t	$\text{mg} \cdot \text{mval}^{-1}$	Ekvivalentna masa
M	$\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$	Molarna masa
Z	$\text{mval} \cdot \text{mmol}^{-1}$	Faktor ekvivalentnosti
SUVA_{254}	$\text{L} \cdot (\text{mgC} \cdot \text{m})^{-1}$	Specifična ultraljubičasta apsorbancija pri 254 nm
DOC	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Koncentracija otopljenog organskog ugljika
TOC	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Koncentracija ukupnog organskog ugljika
m-alk	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCO}_3$	M-alkalitet vode
pH		Kiselost
UT	$^{\circ}\text{nj}$	Ukupna tvrdoća
CaT	$^{\circ}\text{nj}$	Kalcijeva tvrdoća
T	NTU	Indeks gustoće mutnoće
C	$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Električna vodljivost vode
n	min^{-1}	Broj okretaja
β		Član u regresijskoj funkciji
ε		Čista greška
x_n		Točka eksperimentalnog prostora

SAŽETAK

Istraživan je postupak optimiranja modificirane koagulacije pomoću faktorskog plana pokusa i metode odzivne površine na uzorcima podzemne vode. Istovremeno se pratio utjecaj pH vrijednosti uzorka i koncentracija koagulanata na sadržaj otopljenog organskog ugljika kao surogatnog parametra prisutnosti prirodne organske tvari u vodi. Korišteni su anorganski koagulanti željezo(III) klorid i aluminijsulfat bez dodatka polimernih flokulanata. Učinkovitost uklanjanja prirodne organske tvari analizirana je pomoću računalnog programa Design Expert 7. Rezultati dobiveni regresijskom analizom dali su parametre maksimalnog uklanjanja otopljenog organskog ugljika. Uz korištenje željezo(III) klorida pri koncentraciji od $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i pH vrijednosti 5,15 pokazalo se da je količina uklonjenog otopljenog organskog ugljika 69%.

Ključne riječi: modificirana koagulacija, prirodna organska tvar, željezo(III) klorid, aluminijsulfat, faktorski plan pokusa, metoda odzivne površine

SUMMARY

A bench-scale study was conducted to evaluate the effectiveness of enhanced coagulation using full factorial design of experiment and response surface method. The jar tests were performed on groundwater samples. The impact on the concentration of dissolved organic carbon was monitored with prior pH adjustment and by varying coagulant dosage. Inorganic coagulants – ferric chloride and aluminum sulfate were used without the addition of polymer as a flocculant aid. The natural organic matter removal efficiency was analyzed using Design Expert 7. Ferric chloride showed optimal results at the concentration value of $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ with prior pH adjustment to 5,15. The dissolved organic carbon removal was 69%.

Key words: enhanced coagulation, natural organic matter, ferric chloride, aliminum sulfate, full factorial design of experiment, response surface method

1. UVOD

Prirodnim ciklusom vode i biološkim razlaganjem flore i faune u podzemnim te pogotovo površinskim vodama organske tvari bivaju otopljene u obliku velikih makromolekula. U reakcijama kiselina nastalih procesom razlaganja sa oksidacijskim sredstvima tijekom kemijske dezinfekcije vode mogu nastati veće količine nusprodukata. Toksičnost i kancerogena svojstva tih tvari ukazuju na potrebu za uvođenjem postupaka uklanjanja njihovih prekursora.^{[1][2]} Jedan od takvih postupaka, uobičajen u konvencionalnim postrojenjima za pripremu pitke vode, temelji se na modifikaciji postupka koagulacije te se i naziva modificiranom koagulacijom (engl. enhanced coagulation).

Dosadašnja ispitivanja postupaka koagulacije i flokulacije uglavnom su se temeljila na pojednostavljenom motrenju promjene izlaznog parametra uslijed variranja količine dodanog kemijskog sredstva. U statistici je to poznato pod nazivom OFAT (engl. one-factor-at-a-time) metoda.^{[19][20][23]} Razvojem statističkih metoda sredinom 20. stoljeća i njihovom implementacijom u postupke laboratorijskih ispitivanja uvidjela se drastična razlika po pitanju vremenskih i ekonomskih ušteda.

U novije vrijeme sve se više primjenjuju faktorski planovi pokusa za optimiranje koagulacijske predobrade sirove vode.^{[13][14]} Jednostavnim istovremenim variranjem više faktora dolazi se do kvalitetnijih i statistički relevantnijih podataka uz manje potrošenih resursa.

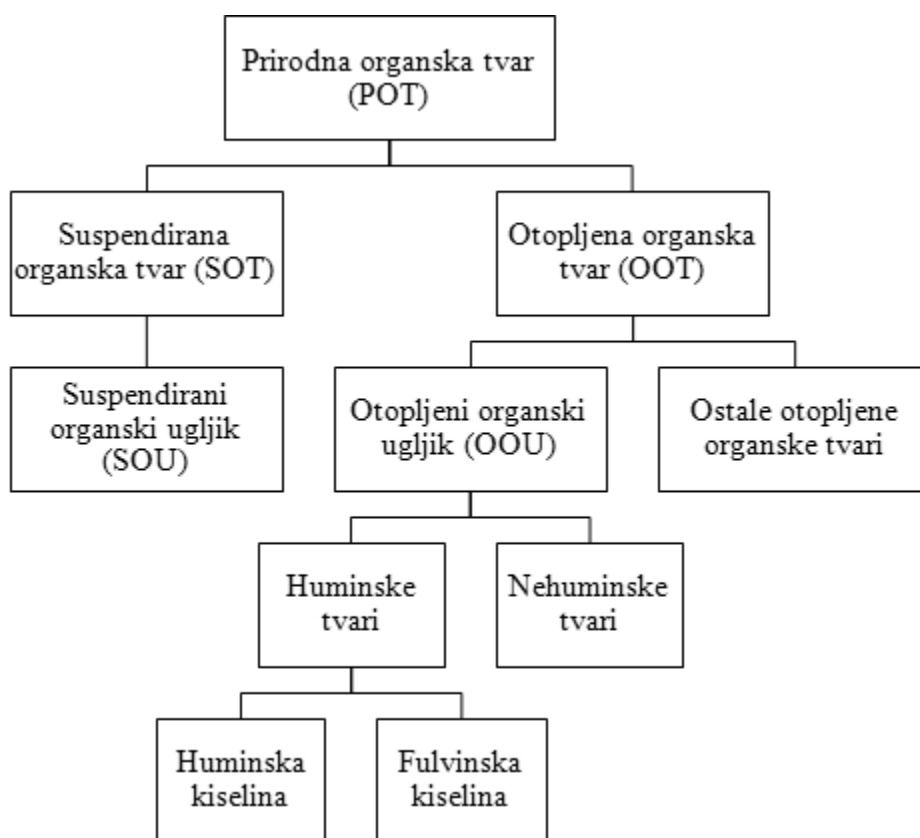
Motiv za izradu ovog rada bila je eksperimentalna analiza modificirane koagulacije s ciljem maksimalnog uklanjanja prirodne organske tvari iz vode, provedena za potrebe Završnog rada te se kao logičan nastavak nametnulo uvođenje faktorskog plana pokusa u laboratorijsko istraživanje na uzorcima bunarske vode iz Županje. Praćenjem uklanjanja otopljenog organskog ugljika kao jednog od surogatnih parametara za karakteriziranje prirodne organske tvari, provedeno je optimiranje i dobiveni su modeli. Na temelju tih modela određeni su i potvrđeni regresijski koeficijenti funkcije količine uklanjanja otopljenog organskog ugljika uz dva parametra – pH-vrijednost vode i doza koagulant.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Prirodna organska tvar

Prirodnu organsku tvar u vodi čine kompleksne smjese različitih organskih spojeva poput huminskih i fulvinskih kiselina (huminske tvari), hidrofilnih kiselina i niz tvari male molekulske mase.^{[8][15]} Odnose se na skupinu tvari koje se nalaze u podzemnim i površinskim vodama nastalih biokemijskim postupcima razgradnje flore i faune, odnosno kao posljedica prirodnih procesa u okolišu. U te procese spada raspadanje biljnog materijala te različite biološke aktivnosti poput metaboličkih aktivnosti algi, mikroorganizama itd.

Huminske tvari predstavljaju najveći udio u prirodnim organskim tvarima (POT) otopljenim u vodi, gotovo 50%^[15], a u velikoj mjeri produkt su taloženja vegetacije te bioloških i kemijskih procesa. Sadrže 40-60% ugljika, 30-50% kisika, 3-6% vodika, te 1-4% dušika.^[1]



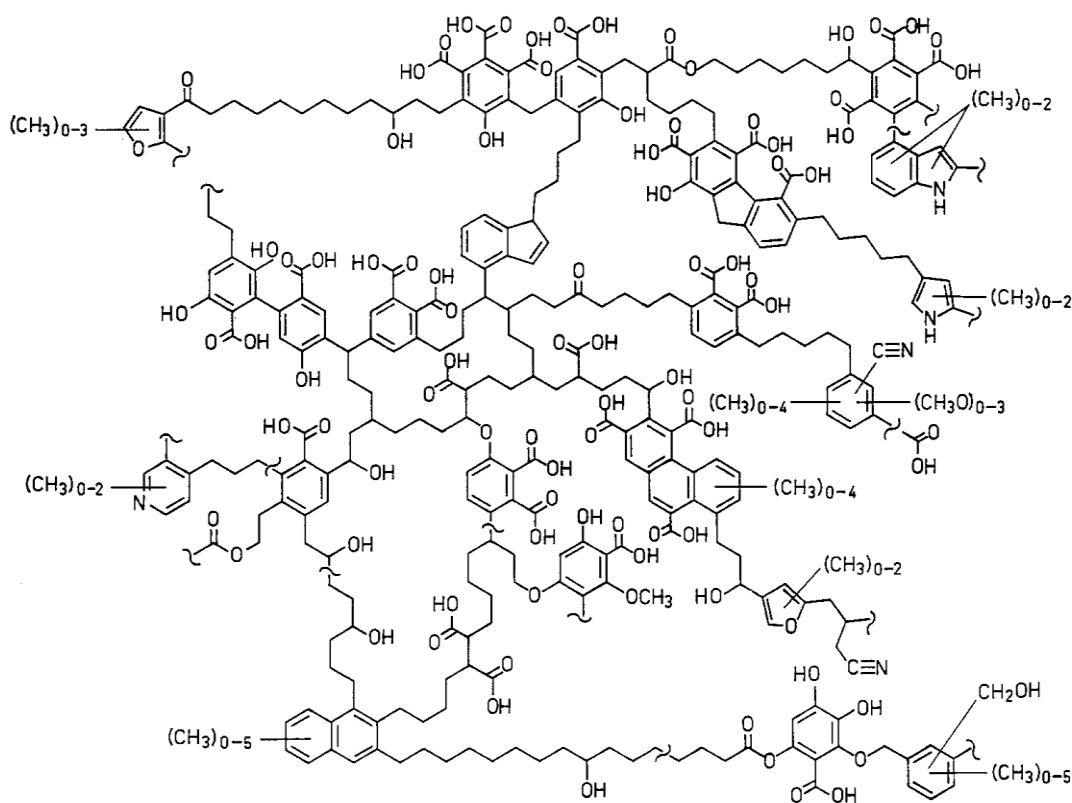
Slika 1. Podjela prirodne organske tvari u vodi

Prisustvo prirodne organske tvari u vodi generira niz problema u organoleptičkim svojstvima, poput obojenja, neugodnih mirisa i okusa, uzrokuje povećanje u potrošnji koagulanata i

dezinfekcijskih sredstava te potiče rast bioloških tvari unutar distribucijskog sustava, povećavajući opasnost od korozije uzrokovane biološkim reakcijama.^[7]

Povećana potrošnja koagulanata izravno utječe na porast količine nastalog mulja, porasta količine dezinfekcijskih nusprodukata također je posljedica primijenjenih viših doza dezinfekcijskih sredstava, zbog prisutnosti prirodne organske tvari dolazi i do većeg stvaranja kompleksa s teškim metalima kao i do povećane adsorpcije organskih zagađivala.^{[1][2][4][8]}

Količina dezinfekcijskih nusprodukata nastalih djelovanjem dezinfekcijskih sredstava poput klora i ozona proporcionalna je sadržaju organskog ugljika u vodi. Vode s većim sadržajem ukupnog organskog ugljika daju veću količinu trihalometana (THM)^{[8][15]} u postupku kemijske dezinfekcije u odnosu na one s niskim sadržajem ugljika. Većina podzemnih voda ima sadržaj otopljenog organskog ugljika do $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, rijeke i jezera sadrže od $2 - 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, dok najveću koncentraciju nalazimo u močvarnim područjima ($10 - 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).^{[1][2]}



Slika 2. Predložena struktura huminske kiseline prema Schulten i Schnitzer^[3]

2.1.1. Parametri za mjerenje prirodne organske tvari

Karakteristike prirodne organske tvari variraju kako kemijski tako i fizikalno, stoga za sada ne postoji analitička metoda mjerenja sadržaja prirodne organske tvari u vodi.

Trenutno je najmoćnija metoda za određivanje strukture prirodne organske tvari NMR spektroskopija^[12] (nuklearna magnetska rezonancija), no ona zahtjeva skupu, sofisticiranu opremu i jako zahtjevnu pripremu uzoraka.

Na temelju niza eksperimentalnih podataka zaključeno je kako su surogatni parametri prikladni za kvantifikaciju i karakterizaciju prirodnih organskih tvari.^[5]

Zbog heterogene prirode prirodne organske tvari teško je procijeniti količinu dezinfekcijskih nusprodukata koji mogu nastati u postupku kemijske dezinfekcije, stoga se obično primjenjuju slijedeći surogatni parametri^[1]:

- Sadržaj ukupnog i otopljenog organskog ugljika (TOC/DOC),
- UV apsorbancija pri valnoj duljini od 254 nm (A_{254}),
- Specifična UV apsorbancija ($SUVA_{254}$).

Navedeni parametri uobičajeni su parametri vode koji služe kao nadomjestak pri kvantifikaciji i karakterizaciji prirodne organske tvari iz koje nastaju dezinfekcijski nusprodukti.

2.1.1.1. Sadržaj ukupnog i otopljenog organskog ugljika

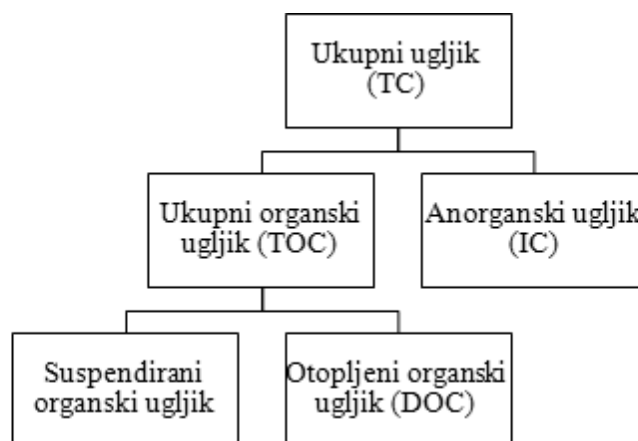
Kako je prirodna organska tvar uglavnom nepoznatog sastava i nije lako direktno mjeriti njezinu koncentraciju mjernim uređajima, izražava se sadržajem ukupnog organskog ugljika (engl. total organic carbon - TOC).^{[1][2][4]} Pokazatelj ukupnog sadržaja organskog ugljika u vodi, odnosno ukupni organski ugljik, nije moguće odrediti kao točan sadržaj svih kemijskih spojeva u kojima se organski ugljik pojavljuje, već samo njegovu koncentraciju.

Različiti tipovi vode sa istim sadržajem organskog ugljika i pod istim dezinfekcijskim uvjetima tvore različite dezinfekcijske nusprodukte. Bitan faktor u objašnjenju te pojave je reaktivnost kemijskih veza.

Otopljeni ugljik predstavlja najveći i najreaktivniji dio ukupnog ugljika.^[8]

Ona količina ugljika koja prođe kroz filter membranu promjera pora 0,45 mikrometara naziva se otopljeni organski ugljik (engl. dissolved organic carbon - DOC) i predstavlja gotovo 90% prirodne organske tvari.^[8] S druge strane, količina koja biva zadržana na membrani je suspendirani organski ugljik.^[1]

Omjer između otopljenog i ukupnog organskog ugljika važan je faktor. Taj bi omjer morao biti relativno nizak da bi fizikalni procesi poput sedimentacije i filtracije uspjeli odvojiti veliki dio prirodne organske tvari, dok s druge strane veliki omjer predstavlja lakše odvajanje prirodne organske tvari membranskom filtracijom i koagulacijom.



Slika 3. Podjela ukupnog ugljika u vodi

Ukupni ugljik u vodi sastoji se od ukupnog organskog ugljika (TOC) i anorganskog ugljika (IC). Postoje dva načina mjerenja ukupnog organskog ugljika - diferencijalna i direktna metoda.^{[9][10]}

U diferencijalnoj metodi provode se zasebna mjerenja sadržaja ukupnog ugljika (engl. total carbon - TC) i anorganskog ugljika (engl. inorganic carbon – IC). Razlika između ta dva mjerenja predstavlja količinu organskog ugljika u vodi. Ovaj način mjerenja pogodan je za uzorke u kojima je količina anorganskog ugljika manja ili približno jednaka količini ukupnog organskog ugljika.

U direktnoj metodi prvo se anorganski ugljik odvaja spuštanjem kiselosti uzorka na ispod pH 2,0 radi izdvajanja karbonata i hidrogenkarbonata iz vode, zatim se uzorak propuhuje kemijski čistim zrakom koji ne sadrži ugljični dioksid te se potom sadržaj ukupnog organskog ugljika određuje mjerenjem ukupnog sadržaja ugljika u propuhanom uzorku (za anorganski udio se pretpostavlja da je odvojen propuhivanjem).

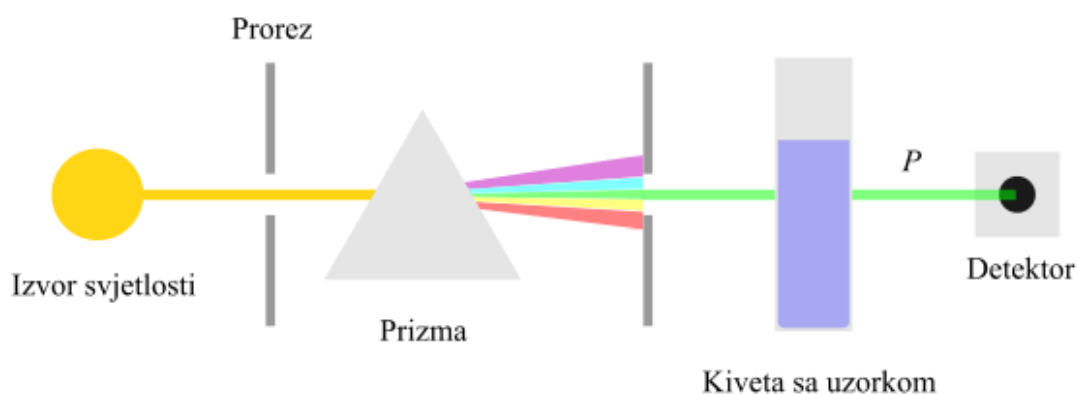
Ovom metodom mjeri se NPOC (engl. non-purgeable organic carbon) zbog činjenice da se POC (engl. purgeable organic carbon), tj. spojevi poput benzena, toluena, cikloheksana i kloroforma u potpunosti uklanjaju iz uzorka pomoću plina (kemijski čisti zrak) te ostaje samo onaj ugljik koji nije moguće propuhati nakon smanjenja pH vrijednosti uzorka. Ta metoda pogodna je za mjerenje sadržaja organskog ugljika u podzemnim i površinskim vodama zbog veće količine anorganskog ugljika u odnosu na ukupni organski ugljik i neznatnih količina POC-a u uzorcima. ^{[9][10]}

2.1.1.2. UV apsorbancija i specifična UV apsorbancija

Apsorbancija je logaritamski omjer između intenziteta svjetlosti koji voda zadrži i intenziteta koji propusti, odnosno smanjenje intenziteta upadnog zračenja super čiste vode, P_0 na intenzitet zračenja uzorka, P . To je poznato pod nazivom Beer-Lambertov zakon, a definira se jednadžbom (1):

$$A_{254} = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \varepsilon_{254} \cdot b \cdot c \quad (1)$$

gdje je A apsorbancija (cm^{-1}) na danoj valnoj duljini svjetlosti, ε je molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), svojstven svakoj molekulskoj vrsti i ovisan o valnoj duljini svjetlosti, b je duljina puta svjetlosti kroz kivetu sa uzorkom (cm), a c je koncentracija tvari u otopini (mol L^{-1}).



Slika 4. Pojednostavljena shema uređaja za mjerenje UV apsorbancije

Ultraljubičasta (UV) apsorbancija je najuobičajena metoda detekcije organskih tvari koja se temelji na sposobnosti uzorka vode da apsorbira ultraljubičasto zračenje pri valnoj duljini do 400 nm.

Metoda mjerenja ultraljubičaste apsorbancije pri 254 nm služi kao grubi pokazatelj ukupne koncentracije prirodne organske tvari. Najčešće je riječ o aromatskim spojevima i spojevima s konjugiranim dvostrukim vezama, odnosno fotoaktivnim dijelovima molekula koji upijaju zračenje pri toj valnoj duljini, a u reakciji s klorom tvore dezinfekcijske nusprodukte.^[8]

Postavljena u odnos s koncentracijom otopljenog organskog ugljika u obliku specifične ultraljubičaste apsorbancije koristi se za predviđanje aromatičnosti otopljene organske tvari, odnosno kao surogatni indikator huminskog sastava voda.^{[1][2]} Taj indikator definiran je

nazivom $SUVA_{254}$. Vode s nižom koncentracijom huminskih tvari imaju nizak $SUVA_{254}$, obično manje od $2 \text{ m}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ i najčešće nisu podložne modificiranoj koagulaciji, dok vode s visokom koncentracijom huminskih tvari pokazuju $SUVA_{254}$ vrijednost od 3 do $5 \text{ m}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ i podložne su modificiranoj koagulaciji. Nadalje, mjerenje ultraljubičaste apsorbanције mora se provoditi na vodi koja nije prethodno klorirana ili bila izložena oksidacijskim postupcima. $SUVA_{254}$ daje predodžbu o tipu prirodne organske tvari baziranu na ultraljubičastoj apsorbanції uzorka vode u odnosu na otopljeni organski ugljik. Definirana je kao odnos apsorbanції i koncentracije otopljenog organskog ugljika u uzorku, prema jednadžbi (2):

$$SUVA_{254} = \frac{A_{254}}{DOC} \quad (2)$$

$SUVA_{254}$ također može biti pokazatelj uspješnosti uklanjanja prirodnih organskih tvari koagulacijom i može poslužiti za predviđanje potencijala za stvaranje dezinfekcijskih (engl. disinfection by-product formation potential – DBPFP). To su najčešće trihalometani (THM) nastali reakcijom klora ili broma s organskim tvarima te halooctene kiseline, kancerogene tvari čija se koncentracija regulira prema preporuci američke agencije za zaštitu okoliša (US EPA).^{[1][8]}

2.2. Modificirana koagulacija

Koagulacija je fizikalno-kemijski proces obrade vode kemijskim sredstvima u obliku anorganskih i organskih spojeva, uz naknadno formiranje i uklanjanje čestica iz vode gravitacijskom sedimentacijom ili filtracijom u cilju smanjenja obojenja i mutnoće vode.

Koloidne čestice (dimenzija reda veličine 10^{-3} - 10^{-6} mm) male su specifične težine i ne mogu se taložiti pod utjecajem gravitacije te se u vodama nalaze u obliku stabilne disperzije. Povezivanjem koloidnih čestica u veće agregate destabilizacijom površinskog naboja dodavanjem otopina soli ili polimernih spojeva povećava se brzina taloženja.^[4] Na ubrzavanje postupka taloženja moguće je djelovati i dodatkom flokulanata (polimernih smjesa) nakon postupka koagulacije.

Uklanjanje prirodne organske tvari iz vode moguće je postići modificiranom koagulacijom, adsorpcijom na aktivnom ugljenu, kombinacijom ozonizacije i biofiltracije, ionskom izmjenom na ionskoj masi te membranskom filtracijom (nanofiltracijom i reverznom osmozom).^[15]

Modificirana koagulacija je u postupak koji se koristi prvenstveno za uklanjanje prirodne organske tvari, a potom i za smanjenje mutnoće vode i sadržaja otopljenih tvari. Povećane doze koagulantima i reguliranje pH vrijednosti tijekom modificirane koagulacije razlikuje ovaj oblik tretiranja vode od konvencionalne koagulacije, sve u cilju uklanjanja čim veće količine tvari koje djeluju kao prethodnici dezinfekcijskim nusproduktima. Prelazak s konvencionalne na modificiranu koagulaciju ujedno smanjuje i potrebnu količinu dezinfekcijskih sredstava te uklanja potrebu za korištenjem flokulanata.^{[1][2]}

Postupak optimiranja modificirane koagulacije zasniva se na praćenju koncentracije ukupnog organskog ugljika prije i poslije tretiranja vode koagulantima.

U počecima su se istraživanja za uklanjanje prirodne organske tvari temeljila na praćenju i uklanjanju obojenosti i mutnoće vode^{[5][6][7]}, no nakon otkrivanja dezinfekcijskih nusprodukata u vodama tretiranim klorom uvedeni su posebni zahtjevi za vode bogate prirodnim organskim tvarima.^[8] Jedan od načina implementacije modificirane koagulacije za uklanjanje prirodne organske tvari iz voda predložen je od strane američke agencije za zaštitu okoliša (US EPA) prema tablici 1, danoj u nastavku.^[1] S obzirom na alkalitet sirove vode i inicijalni sadržaj ukupnog organskog ugljika definira se minimalna uspješnost u uklanjanju

prirodne organske tvari u obliku ukupnog organskog ugljika sa ciljem sprečavanja nastanka dezinfekcijskih nusprodukata.

Tablica 1 Minimalna količina uklanjanja prirodne organske tvari

<i>TOC sirovog uzorka vode (mg L⁻¹)</i>	<i>Alkalitet sirovog uzorka vode (mg L⁻¹ CaCO₃)</i>		
	0 do 60	>60 do 120	>120
>2,0 – 4,0	35,0%	25,0%	15,0%
>4,0 – 8,0	45,0%	35,0%	25,0%
>8,0	50,0%	40,0%	30,0%

Vrijednosti u tablici 1 definirane su mogućnošću postrojenja za uklanjanjem ukupnog organskog ugljika s obzirom na vrijednost alkaliteta sirove vode i predstavljaju prvi stupanj zahtjeva koji je potrebno ispuniti.

Prvi stupanj zahtjeva za uvođenje modificirane koagulacije prema US EPA-i odnosi se na postrojenja koja obrađuju površinske vode ili podzemne vode pod direktnim utjecajem površinskih voda te postrojenja koja koriste konvencionalne metode obrade voda (koagulacija - flokulacija ili precipitacijsko umekšavanje, sedimentacija i filtracija).

Teže je ukloniti organski ugljik iz sirove vode višeg alkaliteta i niže koncentracije ukupnog organskog ugljika, no to je moguće regulirati smanjivanjem pH vrijednosti vode na iznose pri kojima dolazi do optimalnog rezultata uklanjanja ukupnog organskog ugljika (obično između 5,5 i 6,5).^[15] Smanjenje pH vrijednosti samo dodatkom koagulanata u većini slučajeva nije dovoljno za postizanje optimalnih rezultata.^{[1][8][15]}

Ukoliko postrojenje ne može ostvariti zahtjeve zadane prvim stupnjem ili ukoliko je količina koagulanta prevelika za isplativost takvog postupka, potrebno je provoditi testiranje u laboratoriju radi utvrđivanja alternativne metode uklanjanja ukupnog organskog ugljika.^[1] Postupak se izvodi postupnim dodavanjem 10 mg·L⁻¹ aluminijevog sulfata (ili ekvivalentne količine željezove soli) bez dodavanja kiseline za snižavanje pH vrijednosti te bilježenjem količine ukupnog organskog ugljika koji se uklonio i to s minimalnom vrijednošću od 0,3 mg·L⁻¹. Postupak se provodi sve dok se ne postigne točna ili malo manja pH vrijednost zadana prema tablici 2.

Tablica 2 pH vrijednosti za drugi stupanj uklanjanja

<i>Alkalitet sirovog uzorka vode ($\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$)</i>	<i>pH</i>
0 – 60	5,50
>60 – 120	6,30
>120 – 240	7,00
>240	7,50

Modificirana koagulacija praćena je sekundarnim efektima. Modificirana koagulacija djeluje i na dezinfekcijska sredstva smanjujući efikasnost klorovog dioksida i kloramina, ali povećavajući efikasnost klora i ozona. Razlog tomu je pad pH vrijednosti prilikom tretiranja vode.^[1]

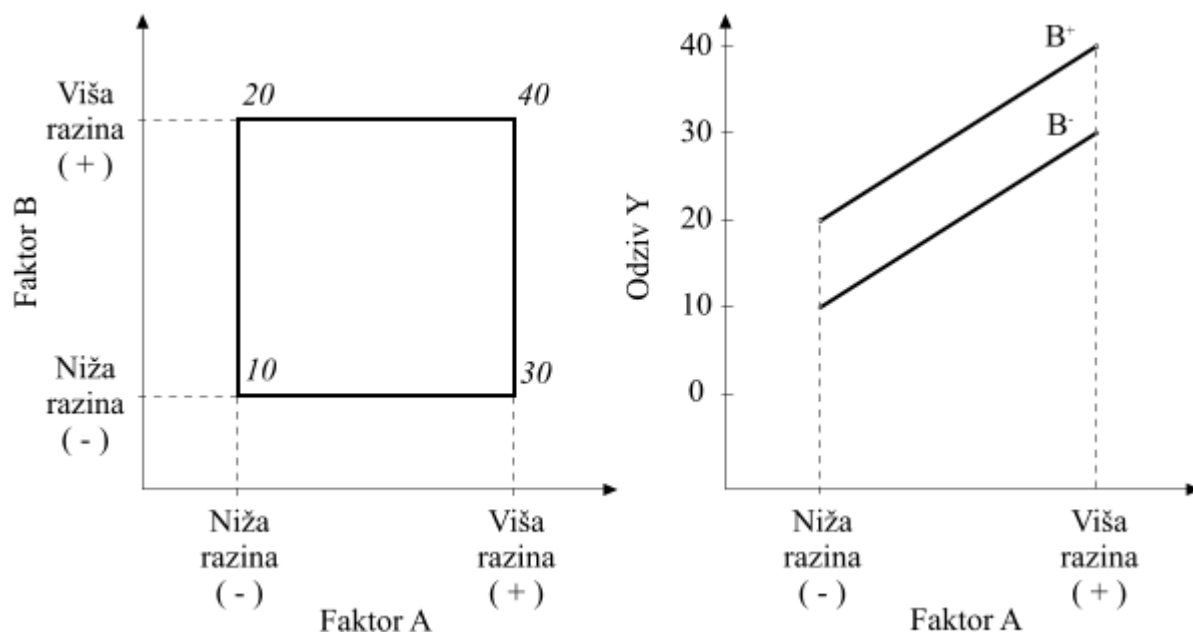
2.3. Faktorski planovi pokusa

Eksperimenti predstavljaju niz različitih scenarija izvađenih iz cjelokupnog procesa. Provode se u svim inženjerskim i znanstvenim granama i daju nam predodžbu o tome kako se sustavi i procesi ponašaju. Pravilno planiranje i izvođenje pokusa direktno utječu na zaključke koje inženjer ili znanstvenik donosi.

Uporaba faktorskih planova pokusa jedna je od metoda ispitivanja utjecaja više nezavisnih na jednu zavisnu varijablu. Faktorski planovi pokusa omogućuju istraživanje utjecaja više faktora istovremeno uz redukciju broja eksperimenata koje je potrebno provesti. Ovom metodom moguće je pronaći faktore koji imaju značajan utjecaj na promjenu zavisne varijable te pokazati utjecaj interakcije nezavisnih varijabli na zavisnu varijablu.^{[19][20]} Za provođenje ovakvog tipa eksperimenta potrebno je poznavanje regresijske analize i analize varijance.

Ovom metodom ispituju se mogući utjecaji više nezavisnih varijabli što može iziskivati mnogo vremena te generirati visoke troškove. Iz tog razloga broj varijabli koje ispituje potrebno je svesti na minimalnu moguću vrijednost uz činjenicu da je potrebno i određeno ponavljanje pokusa. Najefikasnijim se pokazuje u slučajevima u kojima je interakcija između nezavisnih varijabli jaka i od velikog značaja i kada svaka od nezavisnih varijabli ima značajan utjecaj na eksperiment.^{[19][20]}

Postoji niz različitih tipova faktorskih planova pokusa. Jedan od najčešće korištenih u laboratorijskim ispitivanjima je 2^k faktorski plan pokusa, poznat i pod nazivom potpuni faktorski plan pokusa na dvije razine.^{[19][20][22]} Broj pokusa ovisit će o broju faktora, odnosno nezavisnih varijabli, koje su predstavljene eksponentom "k". Variranjem nezavisnih varijabli, između dvije vrijednosti (više i niže), zovemo promjenom razine faktora. Broj faktora direktno utječe na minimalni broj stanja pokusa koje je potrebno izvesti, stoga je realna gornja granica od pet faktora.



Slika 5. Shema odziva za faktore bez međudjelovanja

Tablica 3 Vrijednosti odziva za faktore bez međudjelovanja

	Faktor B	
Faktor A	B ⁻	B ⁺
A ⁻	10	20
A ⁺	30	40

Efekt faktora definira se kao promjena u izlaznoj varijabli uslijed promjene razine faktora. Glavni efekt faktora predstavlja razliku između njegove prosječne vrijednosti na višoj razini i prosječne vrijednosti istog faktora na nižoj razini, prema jednadžbi (3):

$$A = \frac{Y(A^+, B^-) + Y(A^+, B^+)}{2} - \frac{Y(A^-, B^-) + Y(A^-, B^+)}{2}$$

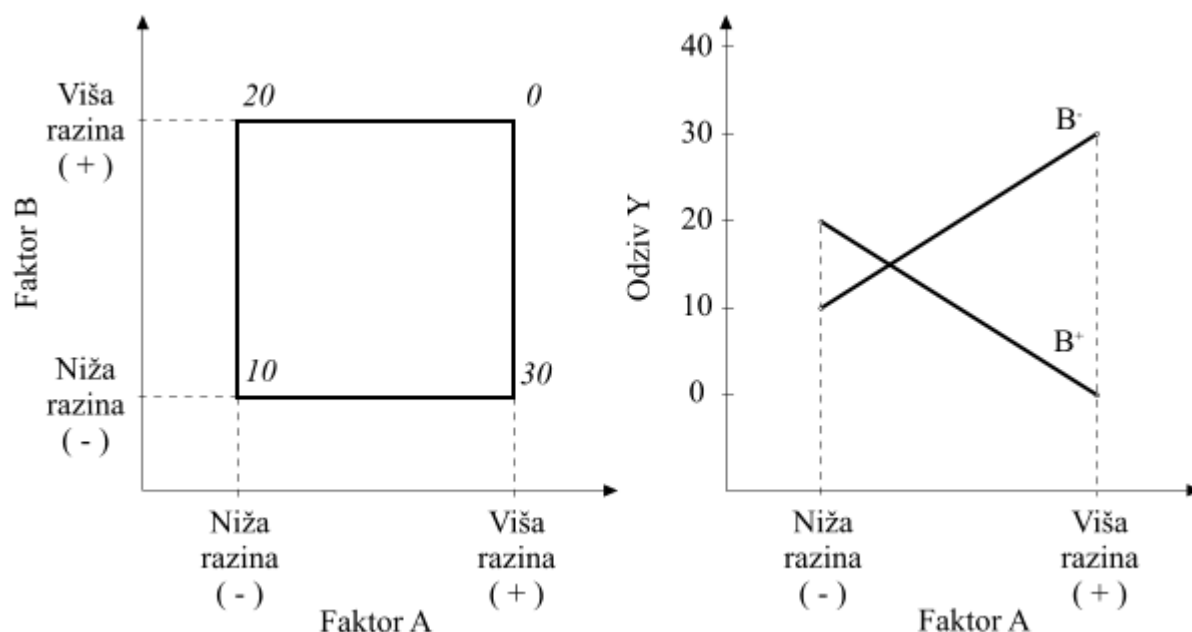
$$A = \frac{30 + 40}{2} - \frac{10 + 20}{2} = 20 \quad (3)$$

Identično vrijedi i za drugi faktor, prema jednadžbi (4):

$$B = \frac{Y(A^+, B^+) + Y(A^-, B^+)}{2} - \frac{Y(A^+, B^-) + Y(A^-, B^-)}{2}$$

$$B = \frac{40 + 20}{2} - \frac{30 + 10}{2} = 10 \quad (4)$$

Kod nekih pokusa postoji razlika između prosječnih vrijednosti na višoj i nižoj razini faktora, odnosno može se reći da razlika vrijednosti izlazne varijable između razina jednog faktora nije ista pri svim razinama drugih faktora. Kod takvih primjera riječ je o interakciji, odnosno međudjelovanju faktora na promatrani odziv.



Slika 6. Shema odziva za faktore s međudjelovanjem

Tablica 4 Vrijednosti odziva za faktore s međudjelovanjem

Faktor A	Faktor B	
	B^-	B^+
A^-	10	20
A^+	30	0

Pri višoj razini faktora B, razlika u izlaznoj vrijednosti pri promjeni faktora A iznosi:

$$A = 0 - 20 = -20$$

Dok pri nižoj razini faktora B, razlika u izlaznoj vrijednosti pri promjeni faktora A iznosi:

$$A = 30 - 10 = 20$$

Zbog toga što smjer (tendencija, predznak) promjene vrijednosti izlazne varijable promjenom razine faktora A ovisi o razini faktora B, govorimo o interakciji, odnosno međudjelovanju

faktora A i B. Kada je ta interakcija velikog iznosa, odgovarajući glavni učinak faktora je od malog praktičnog značaja prema formuli:

$$A = \frac{30 + 0}{2} - \frac{10 + 20}{2} = 0$$

Poznavanje međudjelovanja u ovom je slučaju korisnije od poznavanja glavnog učinka faktora. Zbog toga što utjecaj faktora A ovisi o odabranoj razini faktora B zaključuje se da postoji međudjelovanje A i B. Razina učinka međudjelovanja jednaka je razlici između srednjih vrijednosti dijagonala prema jednadžbi (5):

$$AB = \frac{Y(A^-, B^+) + Y(A^+, B^-)}{2} - \frac{Y(A^-, B^-) + Y(A^+, B^+)}{2} \quad (5)$$

$$AB = \frac{20 + 30}{2} - \frac{10 + 0}{2} = 20$$

Dvodimenzionalni grafovi interakcija faktora korisni su kao početni prikaz za planiranje postavljanja pokusa, no njihova je interpretacija subjektivna i često navodi na pogrešno zaključivanje, stoga se ne bi trebali koristiti kao isključiva metoda za analizu podataka.^{[19][20]} Iz tog razloga koristimo regresijske modele prikazivanja faktorskog plana uz pretpostavku da su svi faktori kvantitativni. Regresijski model za faktorski plan pokusa zapisuje se u obliku jednadžbe (6):

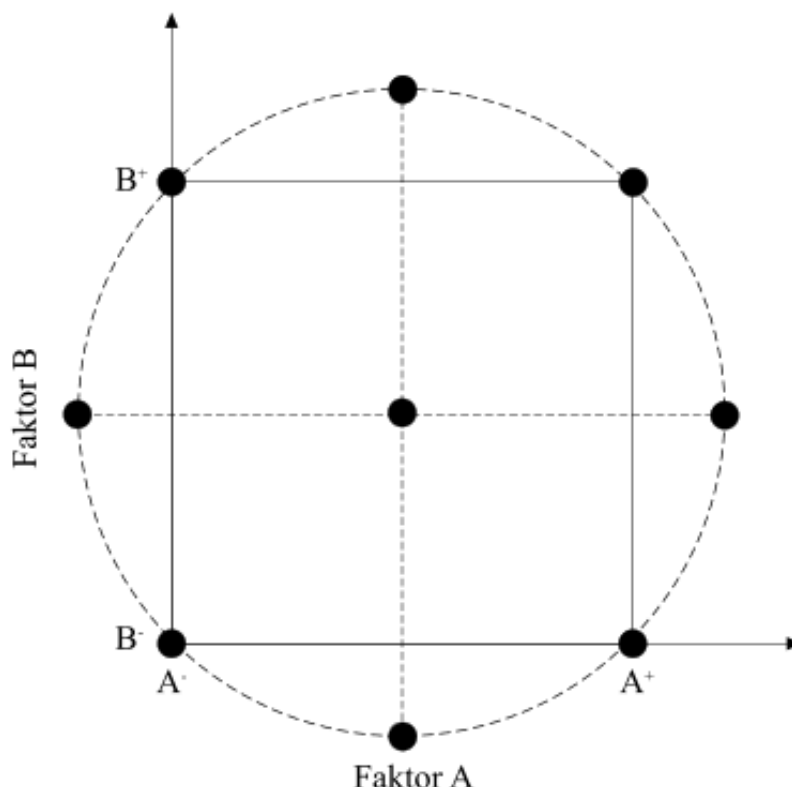
$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (6)$$

gdje y predstavlja funkciju odziva, β_n predstavljaju parametre regresije čije se vrijednosti određuju metodom najmanjih kvadrata uz pomoć računalnih programa, x_1 i x_2 varijable koje predstavljaju faktore A i B te ε , oznaka nasumične pogreške. Varijable x_1 i x_2 definiraju se kodiranim oznakama od -1 do +1 što predstavlja razine faktora pri kojima vršimo eksperiment. Međudjelovanje između faktora i njihovih odgovarajućih varijabli u regresijskom modelu predstavljeno je umnoškom $x_1 \cdot x_2$.

Većina slučajeva s kojima se susrećemo u području strojarstva i tehnike, slučajevi su gdje je prisutna prilagodba modela drugog stupnja.^{[19][20][22]} Jedan od najčešćih oblika planova pokusa koji uvažava ovu činjenicu je centralno kompozitni plan pokusa.

Razvoj ovog tipa plana pokusa potaknut je nadogradnjom postojećih faktorskih planova pokusa tipa 2^k dodavanjem centralnog stanja pokusa te stanja pokusa jednako udaljenih od centralne točke. Broj izvođenja u ovakvom tipu plana pokusa smanjen je u usporedbi s potpunim faktorskim modelom pokusa, pogotovo u slučaju plana s više od tri faktora. Rezultat ovog plana pokusa je postavljanje centralne točke koja daje informaciju o

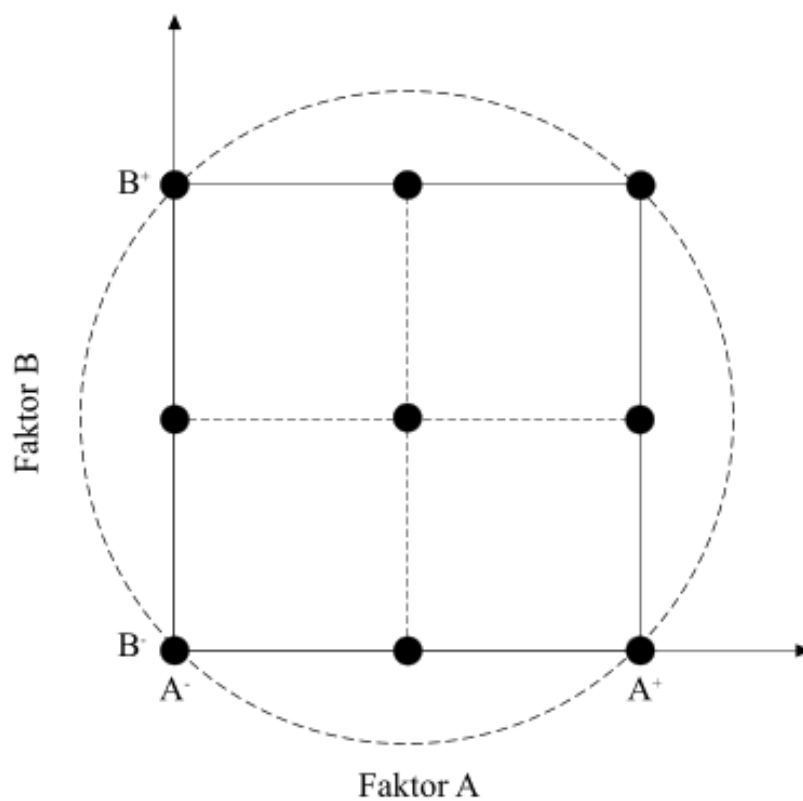
nelinearnosti u odzivu, dok aksijalne točke povećavaju efikasnost procjene parametara drugog reda. Na slici 7 prikazan je model centralno kompozitnog plana pokusa za dva faktora.



Slika 7. Model centralno kompozitnog plana pokusa za dva faktora

Plošno centriran centralno kompozitni plan pokusa (CCF) varijanta je centralno kompozitnog plana pokusa kojem su aksijalne točke na različitoj udaljenosti od centralne u odnosu na vršne točke. Za slučaj 2 faktora one padaju na sredinu stranice. Karakteristično za taj plan pokusa je to da nije rotabilan, odnosno raspodjela procijenjene varijance nije ujednačena u svim točkama jednako udaljenim od centra. ^{[19][20][22]}

Upotreba ovog plana pokusa je u slučaju kada prave aksijalne točke koje leže na kružnici opisanoj oko kvadrata kojeg tvore aksijalne točke nisu izvodljive iz tehnoloških ograničenja ili ograničenja laboratorijskih pokusa. Pomicanjem aksijalnih točaka prema centralnoj točki dobivamo model prikazan slikom 8.



Slika 8. Model plošno centriranog centralno kompozitnog plana pokusa

Za potrebe izvođenja glavnih pokusa eksperimentalnog dijela kao temeljni plan korišten je ovaj tip centralno kompozitnog plana pokusa.

2.3.1. Usporedba one-factor-at-a-time (OFAT) metode i plana pokusa

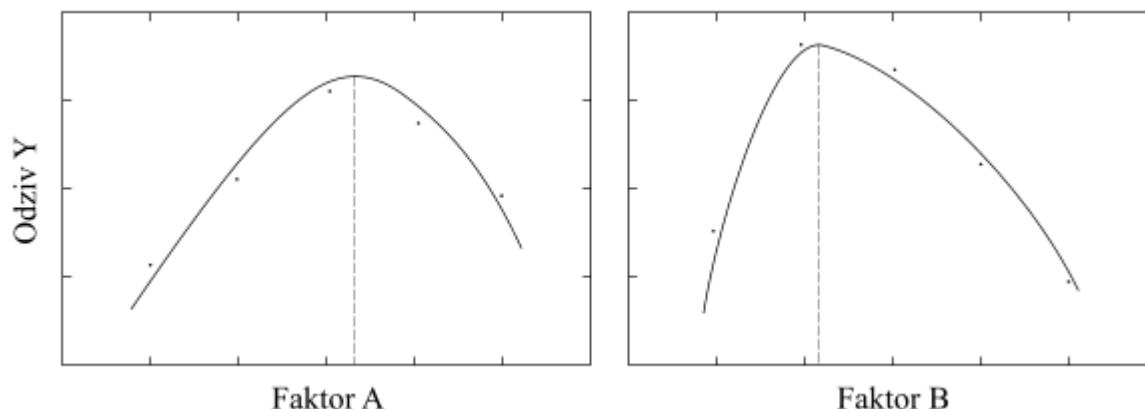
Inženjeri i znanstvenici često provode eksperimente na tzv. OFAT (one-factor-at-a-time) principu, promatrajući izlaznu varijablu (odaziv) regulacijom samo jednog faktora uz istovremeno držanje ostalih faktora konstantnima. Statistički planirani pokusi koji omogućuju variranje nekoliko različitih faktora na više razina istovremeno efikasniji su prilikom promatranja utjecaja dvaju ili više faktora.^{[23][24]}

Kao što je ranije rečeno, plan pokusa je efikasniji način određivanja utjecaja nezavisnih varijabli na izlaznu varijablu koristeći dva ili više faktora u odnosu na provođenje ispitivanja prilikom kojeg se samo jedan faktor mijenja dok se ostatak utjecajnih faktora održava konstantnim. Prednost plana pokusa naspram OFAT eksperimenata vidljiva je na nekoliko činjenica:

- Planiranje pokusa zahtijeva manje resursa (eksperimenata, vremena, materijala itd.) u odnosu na količinu podataka koje dobivamo.
- Preciznost predviđanja utjecaja svakog faktora je daleko veća uz korištenje više različitih opažanja (smanjivanje varijabilnosti podataka). U planu pokusa se svaki eksperiment koristi za određivanje utjecaja svakog od definiranih faktora i za svaku interakciju između istih, dok se kod OFAT eksperimenata za procjenu utjecaja svakog od faktora mogu koristiti svega dva prethodno definirana faktora.
- Interakcija (međudjelovanje) između faktora nije vidljiva kod OFAT eksperimenata i u većini slučajeva mora se provoditi nagađanjem ili uz korištenje dobre inženjerske prakse kako bi se pogodilo upravo optimalno područje eksperimenta gdje je međudjelovanje faktora najveće.
- Područje koje se promatra daleko je veće jer je predstavljeno površinom u trodimenzionalnom koordinatnom sustavu, za razliku od plošno orijentiranog OFAT područja.

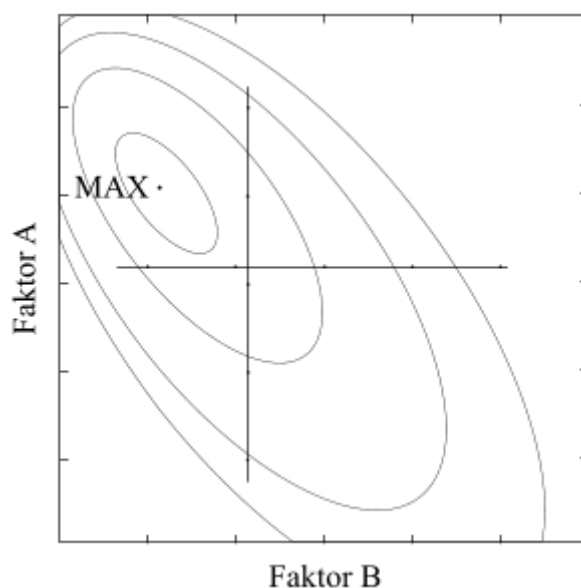
Također, plan pokusa omogućuje sekvencijalno eksperimentiranje.^[23] Dozvoljava istraživaču da proučava utjecaj jednog faktora u slučaju kada uvjeti drugog faktora variraju, što dovodi do boljeg razumijevanja utjecaja pojedinih promjena u ulaznim parametrima na izlazne parametre procesa. To može dovesti do identifikacije kritičnih parametara.

Razlika između planiranja pokusa i OFAT provođenja pokusa ilustrirana je daljnjim primjerom na slici 9.



Slika 9. Shematski prikaz dijagrama OFAT eksperimenata

U OFAT eksperimentima dobivene su vrijednosti prikazane dijagramima i postavljene su odgovarajuće krivulje kroz set točaka. Vidljivo je da je prilikom eksperimenta postignut lokalni maksimum funkcije. Za isti eksperiment napravljen je plan pokusa i dobiven je graf prezentiran na slici 10.



Slika 10. Shematski prikaz dijagrama izrađenih planom pokusa

Unatoč tome što je prvim eksperimentom postignut maksimum, OFAT eksperimentom istraživač nije u mogućnosti vidjeti širi spektar, odnosno interakciju faktora na širem području i globalni maksimum ukoliko nije dobro upoznat s procesom. Iako su rezultati pokazali lokalni maksimum, oni su daleko od optimalnog područja ponašanja ovog modela, što je vidljivo kada se ti rezultati postave unutar dijagrama koji prikazuje izokvante za šire područje, dobivene analizom rezultata korištenjem plana pokusa.

Motivacija za uvođenje plana pokusa bila je nastavak istraživanja sa osvrtom na praćenje utjecaja više faktora u odnosu na istraživanja koja su provedena prilikom korištenja OFAT tipa eksperimenata tijekom izrade Završnog rada.

2.3.2. Metodologija odzivne površine

Metodologija odzivne površine predstavlja sažeti prikaz matematičkih i statističkih metoda kojima se modeliraju i analiziraju utjecaji nekoliko faktora na promatrani odziv.^[22] Nakon što se ustanovi odnos nezavisnih varijabli putem matematičkog modela (odzivne funkcije) moguće je pristupiti optimiranju. Metoda odzivne površine jedan je od osnovnih pristupa u metodologiji planiranja i analize pokusa. Podaci dobiveni laboratorijskim ispitivanjem analizirani su upotrebom programskog paketa za analizu i planiranje pokusa, Design Expert 7. Cilj metodologije odzivne površine jest oblikovati odzivnu funkciju koja sadrži glavne efekte i interakcije. Izlazna varijabla se može zapisati u obliku jednadžbe (7):

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (7)$$

gdje ε predstavlja pogrešku ili šum koji se javlja u odzivu y .

Oblik funkcije definiran je preko očekivane vrijednosti odziva po jednadžbi (8):

$$E(y) = f(x_1, x_2) \quad (8)$$

i naziva se odzivnom površinom. Prikaz odzivne površine postavlja se u cijelom eksperimentalnom području.

Površina je prikazana u prostornom dijagramu s obzirom na odziv dobiven promjenom x_1 i x_2 faktora. Kako bi se lakše vizualno predočilo odzivnu površinu koriste se i konturni dijagrami. U njima su linije konstantnog odziva nacrtane u $x_1 - x_2$ ravnini i predstavljaju izokvante odzivne funkcije. Prikaz kontura je koristan u proučavanju promjena razina x_1 i x_2 nastale promjenom oblika ili visine odzivne površine.

Odziv je prije svega potrebno modelirati, odnosno pronaći vezu između nezavisnih varijabli i odziva. Prvi korak u RSM metodi je pronalaženje odgovarajuće aproksimacije veze y i faktora, nezavisnih varijabli. Uobičajeno se koristi polinom nižeg reda, npr. aproksimacija linearnom funkcijom, prema jednadžbi (9):

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (9)$$

Ukoliko u odzivu postoji zakrivljenost, tada se mora koristiti polinom višeg stupnja (10):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (10)$$

Metodom najmanjih kvadrata određuju se parametri polinoma β . Nakon određivanja koeficijenata funkcije odziva izvodi se analiza i test adekvatnosti odzivne funkcije. Ukoliko je

površina dobra aproksimacija stvarne odzivne funkcije, tada će analiza prikladne površine biti jednaka analizi cijelog procesa.

Konačni cilj RSM-a je određivanje optimalnih uvjeta procesa i sustava, odnosno utvrđivanje područja faktora u kojem su ograničenja zadovoljena. Proces optimiranja koristi se u lokalnom smislu, odnosno maksimalni rezultat odzivne funkcije predstavlja lokalni optimum.^{[19][20]} Pozicioniranje eksperimentalnog postava vrši se nizom metoda koje u ovom slučaju nisu korištene zbog već prije odrađene OFAT metode eksperimentiranja na sličnom modelu.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela rada bio je istraživanje modificirane koagulacije kao jednog od postupka za uklanjanje prirodne organske tvari iz uzoraka sirove vode. Uzorke sirove vode podvrgavalo se postupku koagulacije koristeći prethodno pripremljene koagulanate uz istovremeno miješanje.

Nakon završetka procesa koagulacije, flokulacije i sedimentacije uzorci su analizirani na nizu uređaja radi dobivanja rezultata potrebnih za daljnju analizu postupka modificirane koagulacije.

Postavljanjem eksperimenta poput onog iz Završnog rada, dakle uz promjenu jednog faktora došlo se do zaključka kako je uvođenje faktorskog plana pokusa efikasnija metoda za ocjenjivanje učinkovitosti modificirane koagulacije. Uz variranje dva faktora, doza koagulanata i pH vrijednosti sirove vode, postavljena je pretpostavka nižih i viših razina faktora.

Analizom dobivenih rezultata postavljen je plan pokusa preliminarnog ispitivanja modificirane koagulacije na istim uzorcima. Rezultati preliminarnih pokusa uvjetovali su kreiranje glavnog plana pokusa i određivanje optimalnih doza koagulanata uz variranje kiselosti uzorka.

Za potrebe eksperimentalnog dijela rada korištena je voda iz Županje. Sirova voda prethodno je analizirana u Laboratoriju za vodu gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Fizikalno-kemijske karakteristike sirove vode dane su u tablici 5.

Karakteristike ove vode pokazuju visoki sadržaj otopljenog organskog ugljika i povišeni alkalitet. Vrijednost specifične ultraljubičaste apsorbancije pri 254 nm ($SUVA_{254}$) ukazuje na to da se prirodna organska tvar otopljena u uzorku najvećim udjelom sastoji iz hidrofobnih huminskih tvari.

Tablica 5 Fizikalno-kemijske karakteristike uzorka vode, Županja, 2015.

Fizikalno-kemijske karakteristike uzorka vode, Županja, 2015.		
<i>Parametar</i>	<i>Mjerna jedinica</i>	<i>Vrijednost</i>
pH		7,83
Temperatura	°C	23,8
m-alkalitet	mg · L ⁻¹ CaCO ₃	385,5
Ukupna tvrdoća	°nj	7,29
Kalcijeva tvrdoća	°nj	3,42
Mutnoća	NTU	1,48
El. vodljivost	μS·cm ⁻¹	750
Apsorbancija pri 254 nm	cm ⁻¹	0,23
Ukupni organski ugljik	mg·L ⁻¹	4,051
Otopljeni organski ugljik	mg·L ⁻¹	3,728
Specifična UV apsorbcija pri 254 nm	L · (mg · m) ⁻¹	6,169
Koncentracija željeza	mg·L ⁻¹	0,04
Koncentracija aluminija	mg·L ⁻¹	<0,01

3.1. Eksperimentalni postav i oprema

Za provedbu optimiranja modificirane koagulacije korišten je pristup višefaktorskog plana pokusa. Kao preliminarni rezultati na kojima počiva cijela ideja prelaska na regulaciju više faktora odjednom, korištena je analiza iz Završnog rada. Takav tip pokusa prilikom kojeg je promatran utjecaj samo jednog faktora na izlaznu varijablu (uklanjanje otopljenog organskog ugljika) pokazuje se u većini slučajeva kao samo izolirani način traženja optimuma.

Pristup faktorskom planu nije jednostavan i potrebno je poznavanje prirode modificirane koagulacije. Kroz eksperimente provedene u Završnom radu i uz konzultacije s mentorima određeni su rasponi optimalnih kombinacija pH vrijednosti i doza svakog od koagulanata posebno.

Nakon određivanja granica bilo je potrebno provesti preliminarni pokus radi utvrđivanja lokalnih maksimuma uklanjanja i boljeg pozicioniranja granica faktora.

Za izlaznu varijablu odredila se količina uklonjenog otopljenog organskog ugljika. Ta je varijabla najznačajniji pokazatelj uspješnosti procesa modificirane koagulacije i temeljem tog pokazatelja može se zaključiti o poziciji optimalnih vrijednosti početne pH vrijednosti sirove vode i doze koagulanta.

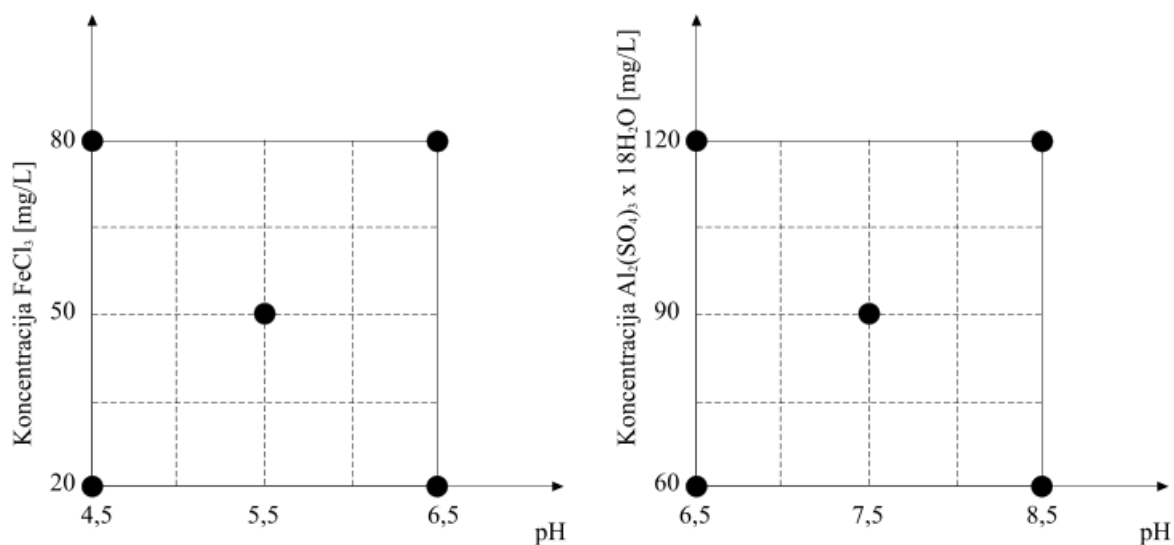
3.1.1. Odabir koncentracija i pH vrijednosti preliminarnog pokusa

U okviru pripreme za izvođenje pokusa definirane su vrijednosti doza koagulanata i inicijalne pH vrijednosti sirove vode radi određivanja koncentracija radnih otopina koagulanata i količine utroška kiseline i lužine. U tablici 6 dan je pregled preliminarnog postava pokusa.

Tablica 6 Vrijednosti preliminarnog seta pokusa

Tablica vrijednosti za preliminarni set pokusa			
Željezo(III) klorid		Aluminij-sulfat	
Koncentracija koagulanta ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH vrijednost	Koncentracija koagulanta ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH vrijednost
20	4,50	60	6,50
20	6,50	60	8,50
50	5,50	90	7,50
80	4,50	120	6,50
80	6,50	120	8,50

Na slici 11 dana je shema faktorskog plana preliminarnih pokusa za željezo(III) klorid i aluminij-sulfat.



Slika 11. Shema faktorskog plana preliminarnih pokusa za željezo(III) klorid i aluminij-sulfat

Faktorskim planom pokusa određena je nasumičnost izvođenja pokusa te su oni izvođeni redom u blokovima po 4. Radna temperatura i tlak održavali su se konstantnima, eksperiment je proveden pri laboratorijskim uvjetima (25°C, 1013 hPa).

Svaki set pokusa izvođen je na način opisan u nastavku.

U posudama od 2 L uzorci su pomoću klorovodične kiseline i natrijeve lužine dovedeni na definiranu pH vrijednost uz kontrolu pH-metrom.

Posude su postavljene u Aqualytic Flocc Tester (Model AMF 4, Njemačka) uređaj za koagulaciju i flokulaciju sa 4 miješalice s mogućnošću regulacije brzine vrtnje, a koje su prethodno oprane super čistom vodom.

Nakon postavljanja posuda u uređaj i spuštanja miješalice provjerena je pH vrijednost te ukoliko nije odgovarala, korigirana je dodatkom kiseline ili lužine.

Po dodavanju koagulanata u posude, postupak miješanja je pokrenut na najveći broj okretaja koje uređaj dozvoljava. Koagulacija se izvodila uz miješanje pri broju okretaja i trajanju definiranim tablicom 7.

Tablica 7 Odabrane brzine i vremena miješanja

Brzine i vremena miješanja	
130 min ⁻¹	60 s
30 min ⁻¹	30 min
Sedimentacija (0 min ⁻¹)	30 min

Brzine okretaja i vremena uzeta su prema preporuci literature^[18] i prikazane u tablici 8.

Tablica 8 Brzine i vremena miješanja prema preporuci literature

Preporučene brzine i vremena miješanja	
<i>Brzina miješanja</i>	<i>Vrijeme miješanja</i>
100 – 250 min ⁻¹	60 – 300 s
30 – 60 min ⁻¹	30 – 60 min
Sedimentacija (0 min ⁻¹)	30 – 120 min

Po završetku postupka koagulacije i sedimentacije (cca. 60 - 65 min), unutar 5 minuta tretiranim je uzorcima izmjerena pH vrijednost i temperatura.

Obrađeni uzorci su nakon toga profiltrirani kroz filter FilterBio MCE Membrane Filter (Labex Ltd., Mađarska) promjera pora $0,45\ \mu\text{m}$ uz pomoć vakumske pumpe. Kroz filter je prethodno provedena super čista voda (3 filtracije od 50 mL super čiste vode) te je ispran sa 30 - 50 mL uzorka.

Nakon filtracije uzorci su pretočeni u bočice za analiziranje otopljenog organskog ugljika, kivetu za analiziranje apsorbancije pri 254 nm te je 100 mL uzorka spremljeno za analizu koncentracije metalnih iona te dodatnu provjeru u slučaju pojave grešaka uzrokovanih višom silom.



Slika 12. Aqualytic Floc Tester (Model AMF 4, Njemačka)

3.1.2. Mjerenje ukupnog i otopljenog organskog ugljika

TOC analizator Shimadzu TOC-V CPH (Shimadzu, Japan) služi za mjerenje koncentracije ugljika u vodi. Nakon samostalnog uzimanja male količine (do 3 mL) uzorka iz pripremljene zatvorene posudice, uređaj ga spaljuje u peći na temperaturi od 680°C te se on pretvara u plinovito stanje. Prolaskom kroz nedisperzijski infracrveni detektor (engl. non-dispersive infrared - NDIR) mjeri se nastala količina ugljikovog dioksida.^[10]

Uz korištenje programskih paketa dobivaju se rezultati sadržaja otopljenog organskog ugljika, nakon računalnih konverzija. Instrument ima mogućnost određivanja više različitih modifikacija ugljika u vodi, od kojih je za mjerenja korištena samo NPOC metoda, opisana u teorijskom dijelu ovog rada.



Slika 13. Shimadzu TOC-V CPH (Shimadzu, Japan)

3.1.3. Mjerenje ultraljubičaste (UV) apsorpcije

Spektrofotometar je uređaj za analizu spektra elektromagnetskog zračenja. Promjenom valne duljine zračenja koje se propušta kroz uzorak te mjerenjem intenziteta zračenja koje je uzorak propustio ovisno o valnoj duljini nastaje spektar.

Za određivanje apsorpcije koristio se UV-VIS Spektrofotometar tvrtke Hewlett Packard, model 8453 (Hewlett Packard, SAD). Uzorci su se smještaju u kvarcnu kivetu s planparalelnim staklima širine 1 cm. Kvarcno staklo propušta UV zračenje te se pomoću spektrofotometra određuje apsorpcija svjetlosti uslijed postojanja organskih tvari pri valnoj duljini od 254 nm.



Slika 14. Hewlett Packard, model 8453 (Hewlett Packard, SAD)

3.1.4. Mjerenje sadržaja željeza i aluminija

Niz istraživanja Svjetske zdravstvene organizacije (engl. World Health Organization – WHO)^[8] u interakciju postavljaju povećanu koncentraciju aluminija u vodi za konzumiranje i pojave akutnih bolesti i mentalnih oboljenja, poput Alzheimerove bolesti, karcinoma itd. Za koncentraciju aluminija nakon tretiranja vode veću od $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ne preporučuje se korištenje modificirane koagulacije sa koagulantima na bazi aluminija.

Iz tog razloga ispitivao se i sadržaj aluminija i željeza kao koncentracija Fe^{3+} i Al^{3+} iona obrađenoj vodi FerroVer i AluVer metodama na HACH DR/4000 U spektrofotometru.

Ove metode su za potrebe ovog rada dovoljno kvalitetne i precizne. Zbog izrazite količine zaostalog željeza u nekim pokusima nakon tretiranja koagulantom bilo bi potrebno masenom spektrofotometrijom odrediti točan sadržaj tih kationa kako bi se podaci dobiveni UV-VIS spektrofotometrom mogli evaluirati.

Način određivanja sadržaja metalnih kationa temelji se na dodavanju reagensa FerroVer i AluVer Powder Pillow u pripremljene uzorke i očitavanje koncentracije na spektrofotometru.

Metoda mjerenja kationa željeza ima mogućnost očitavanja koncentracije Fe^{3+} od 0 do $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, dok je mjerenje kationa aluminija moguće u koncentracijama Al^{3+} od 0 do $0,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Slika 15. HACH DR/4000 U spektrofotometar i priručnik za korištenje

3.2. Materijali i metode

3.2.1. Priprema uzoraka vode

Uzorak vode za analizu i provođenje eksperimenata dostavljen je u spremniku od 1000 L i spremljen je u prostorima Laboratorija u laboratorijskim uvjetima. Postupak vađenja manjih količina uzoraka koje smo koristili temeljio se na pretakanju vode iz spremnika od 1000 L u manje spremnike od 10 i 25 L pomoću peristaltičke pumpe. Voda u velikom spremniku prethodno je cirkuliranjem kroz pumpu miješana minimalno 60 minuta. Poklopac spremnika sprečavao je ulazak tvari i kontaminaciju uzorka.

Nakon pretakanja sirove vode u manje spremnike, odneseni su u prostor Laboratorija gdje ih se tijekom noći pustilo kako bi se temperirali i postigli temperaturu od 23 do 24 °C, koliko je iznosila srednja temperatura laboratorija kroz vremenski period izvođenja pokusa. Prema potrebi, dodatne količine vode uzimale su se iz temperiranih spremnika u Laboratoriju, a prazni spremnici svakog radnog dana ponovno punili.

3.2.2. Priprema otopina koagulanata

U postupcima koagulacije kao koagulant korištene su dvije otopine soli. Željezo(III) klorid i aluminij-sulfat, kemijskih formula FeCl_3 i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ koji su prethodno razrjeđivani i otapani u super čistoj vodi (18,2 MΩ cm el. otpora pri 25°C, <5 ppb ukupnog organskog ugljika) dostupnoj u Laboratoriju.

Priprema radnih otopina željezo(III) klorida i aluminij-sulfata vršila se svakodnevno.

Željezov klorid isporučen je u obliku otopine određene masene koncentracije označene na ambalaži. U laboratoriju smo imali na raspolaganju 40%-tnu otopinu željezovog klorida dobavljen od tvrtke 3M (Velika Gorica, Hrvatska)

Prije razrjeđivanja proračunana je točna koncentracija pripremljene otopine koristeći priručnik. Doziranje 10 mL otopine u posudicu na analitičkoj vagi Mettler Toledo AG204 određena je masa, te potom izračunata gustoća koristeći priručnik CRC Handbook of Chemistry and Physics. Postupak je ponavljan nekoliko puta kako bi se iz srednje vrijednosti gustoće otopine linearnom interpolacijom odredio točni maseni udio željezo(III) klorida u otopini.

Tablica 9 Mjerni rezultati za određivanje koncentracije koncentrirane otopine željezo(III) klorida

Određivanje koncentracije otopine			
Mjerenje	1	2	3
Masa [g]	14,1323	14,1846	14,0892
Gustoća [g cm^{-3}]	1,41323	1,41846	1,40892

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3}{3} = 1,41354 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (11)$$

Jednadžba (11) predstavlja srednju vrijednost gustoće osnovne otopine željezo(III) klorida.

$$\rho(36\%) = 1,3654 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho(40\%) = 1,4176 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$x(\%) = 36\% + \left(\frac{1,4176 - 1,3654}{40 - 36} \right) \cdot (1,41354 - 1,3654) = 39,68\% \quad (12)$$

gdje je x izračunata masena koncentracija željezo(III) klorida u osnovnoj otopini, a $\rho(x\%)$ gustoće za pripadajuće koncentracije željezo(III) klorida prema CRC Handbook of Chemistry and Physics.^[11]

Nakon određivanja koncentracije bilo je potrebno izračunati koncentraciju razrijeđene otopine prema jednadžbi (13). U preliminarnim ispitivanjima htjelo se postaviti koncentraciju radne otopine takvom da prilikom doziranja 5 mL radne otopine u 2 L uzorka koncentracija željezo(III) klorida odgovara onoj najvećoj koncentraciji prema planu pokusa, dakle 80 mg željezo(III) klorida po litri uzorka.

$$\gamma_{R.O.FeCl_3} = \frac{\gamma_1}{5 \text{ mL}} = \frac{160 \text{ mg} / 2 \text{ L}}{5 \text{ mL}} = 32 \text{ mg FeCl}_3 \cdot \text{mL}^{-1} \quad (13)$$

gdje je $\gamma_{R.O.FeCl_3}$ koncentracija željezo(III) klorida u radnoj otopini, a γ_1 koncentracija željezo(III) klorida u uzorku vode volumena 2L.

Tablica 10 Doze radne otopine željezo(III) klorida za pipetu

Doze radne otopine FeCl ₃		
Koncentracija radne otopine	Koncentracija u uzorku	Doza radne otopine za pipetu
32 mg·mL ⁻¹	160 mg / 2L = 80 mg·L ⁻¹	5 mL
	100 mg / 2L = 50 mg·L ⁻¹	3,125 mL
	40 mg / 2L = 20 mg·L ⁻¹	1,25 mL

Za pripremu 100 mL otopine željezo(III) klorida koncentracije 32 mg·mL⁻¹ potrebno je u tikvicu od 100 mL u A klasi ubaciti 5,689 mL osnovne otopine koncentracije 39,68% i nadopuniti sa super čistom vodom do oznake 100 mL.

Za pripremu radne otopine aluminij-sulfata korišten je aluminij-sulfat-oktadekahidrat tvrtke Kemika (Zagreb, Hrvatska). Nakon vaganja na analitičkoj vagi odgovarajuća masa otopljen je u super čistoj vodi uz miješanje i ubačena u tikvicu od 100 mL u A klasi. Uvjet za odabir koncentracije radne otopine aluminij-sulfata (aluma) bio je isti kao i kod željezo(III) klorida.

$$\gamma_{R.O.ALUM} = \frac{\gamma_1}{5 \text{ mL}} = \frac{240 \text{ mg} / 2 \text{ L}}{5 \text{ mL}} = 48 \text{ mg ALUM} \cdot \text{mL}^{-1} \quad (14)$$

gdje je $\gamma_{R.O.ALUM}$ koncentracija aluminij-sulfata u radnoj otopini, a γ_1 koncentracija aluminij-sulfata u uzorku vode volumena 2L.

Tablica 11 Doze radne otopine aluminij-sulfata za pipetu

Doze radne otopine aluminij-sulfata		
<i>Koncentracija radne otopine</i>	<i>Koncentracija u uzorku</i>	<i>Doza radne otopine za pipetu</i>
48 mg·mL ⁻¹	240 mg / 2L = 120 mg·L ⁻¹	5 mL
	180 mg / 2L = 90 mg·L ⁻¹	3,75 mL
	120 mg / 2L = 60 mg·L ⁻¹	2,5 mL

Za pripremu 100 mL aluminij-sulfata (aluma) koncentracije 48 mg·mL⁻¹, prema jednadžbi (14) potrebno je ubaciti 4800 mg aluminij-sulfata-oktadekahidrata i tikvicu nadopuniti do oznake 100 mL.



Slika 16. Radne otopine koagulanata

3.2.3. Priprema kiseline i lužine

Kao što je prethodno definirano, uzorke sirove vode potrebno je prije tretmana koagulantima dodatno zakiseliti, odnosno smanjiti kiselost dodatkom lužine, ovisno o uvjetima koji su određeni faktorskim planom pokusa.

Kao sredstvo zakiseljavanja uzoraka korištena je prethodno pripremljena otopina klorovodične kiseline (HCl) molarne koncentracije 0,1 M i 1,0 M. Otopina 0,1 M HCl bila je prethodno pripremljena za potrebe mjerenja karbonatne tvrdoće vode u Laboratoriju, dok se 1,0 M HCl otopina pripremala iz 37%-tne koncentrirane otopine HCl uz obvezno korištenje zaštitne opreme.

Prethodno je bilo potrebno odrediti titracijsku krivulju na uzorku vode. Titracijska krivulja se definira kao odnos između utroška kiseline za zakiseljavanje uzorka i pH vrijednosti uzorka. Sposobnost otopine (uzorka vode) da neutralizira kiselinu određuje se titriranjem i to je standardni postupak u određivanju tvrdoće vode uz korištenje indikatora, odnosno reagensa koji promjenom boje definiraju završnu točku titracije.

Za potrebe eksperimenta i određivanja utroška kiseline koristio se uređaj za precizno doziranje otopine uz praćenje promjene pH vrijednosti uređajem Mettler Toledo S220 SevenCompact (Mettler Toledo, SAD), u daljnjem tekstu predstavljen kao pH-metar.

Tablicom 12 su dani rezultati titracije.

Tablica 12 Potrebni volumeni odgovarajućih kiselina za namještanje pH vrijednosti

Doze 0,1 M i 1,0 M HCl								
<i>pH</i>	4,00	4,50	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	7,50
<i>Doza 0,1 M HCl za 2L [mL]</i>	154	149	143	131	102	60	24	5
<i>Doza 1,0 M HCl za 2L [mL]</i>	1,54	1,49	1,43	4,31	1,02	0,6	0,24	0,05



Slika 17. Titracijska krivulja uzorka vode, Županja, 2015.

Dijagram na slici 17 prikazuje titracijsku krivulju uzorka vode prema kojoj se određivala potrebna količina klorovodične kiseline. Za fino podešavanje vrijednosti pH bilo je potrebno koristiti 0,1 M HCl. Također, za povećavanje pH vrijednosti koristili smo natrijevu lužinu (NaOH) molarne koncentracije 0,1 M.

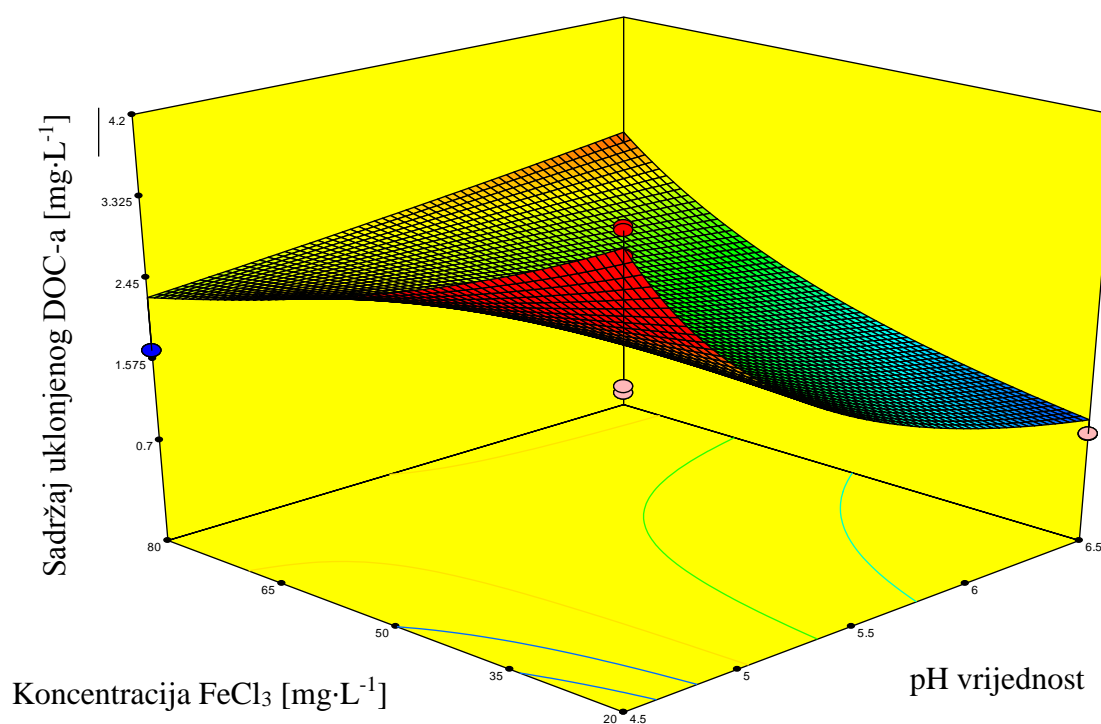


Slika 18. Laboratorijski postav za određivanje titracijske krivulje uzorka vode

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati preliminarnog seta pokusa

Nakon provođenja ispitivanja uzoraka podvrgnutih modificiranoj koagulaciji analiza dobivenih podataka vršena je pomoću programskog paketa Design Expert 7. Odzivne površine za željezo(III) klorid dane su na slici 19.



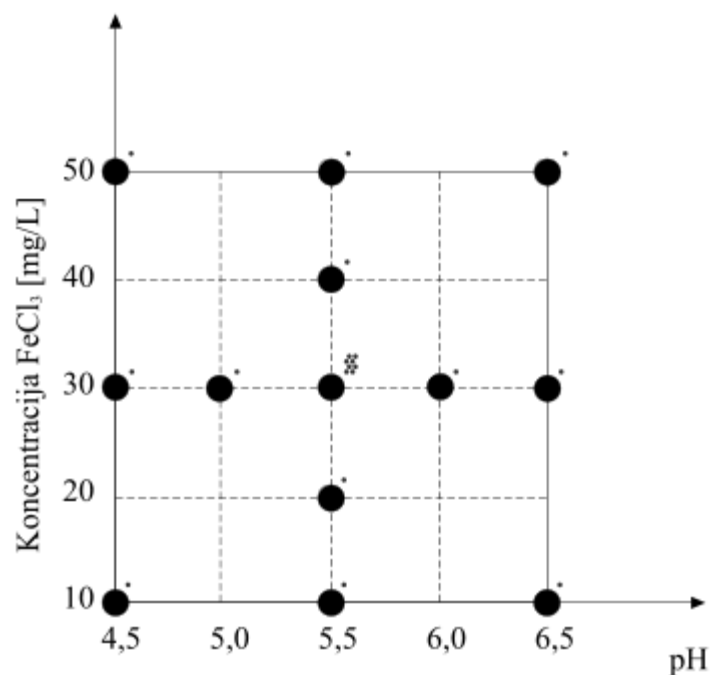
Slika 19. Odzivna površina preliminarnog seta pokusa za željezo(III) klorid

Model koji je dobiven na osnovu podataka (uz činjenicu da je jedan podatak bio izbačen iz analize, odnosno da je on predstavljao vrijednost izvan prosjeka, engl. outlier) govori o tome da su značajni članovi modela i njihova interakcija. Gledajući da odziv, odnosno smanjenje koncentracije otopljenog organskog ugljika, ima maksimalnu vrijednost, potrebno je sniziti koncentraciju koagulant željezo(III) klorida na iznose od 20 do 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ te pH vrijednosti pomaknuti čim niže.

Vrijednosti koje su prihvaćene temeljem niza dogovora prikazane su u tablici glavnog seta pokusa za željezo(III) klorid (tablici 13).

Tablica 13 Vrijednosti glavnog seta pokusa za željezo(III) klorid

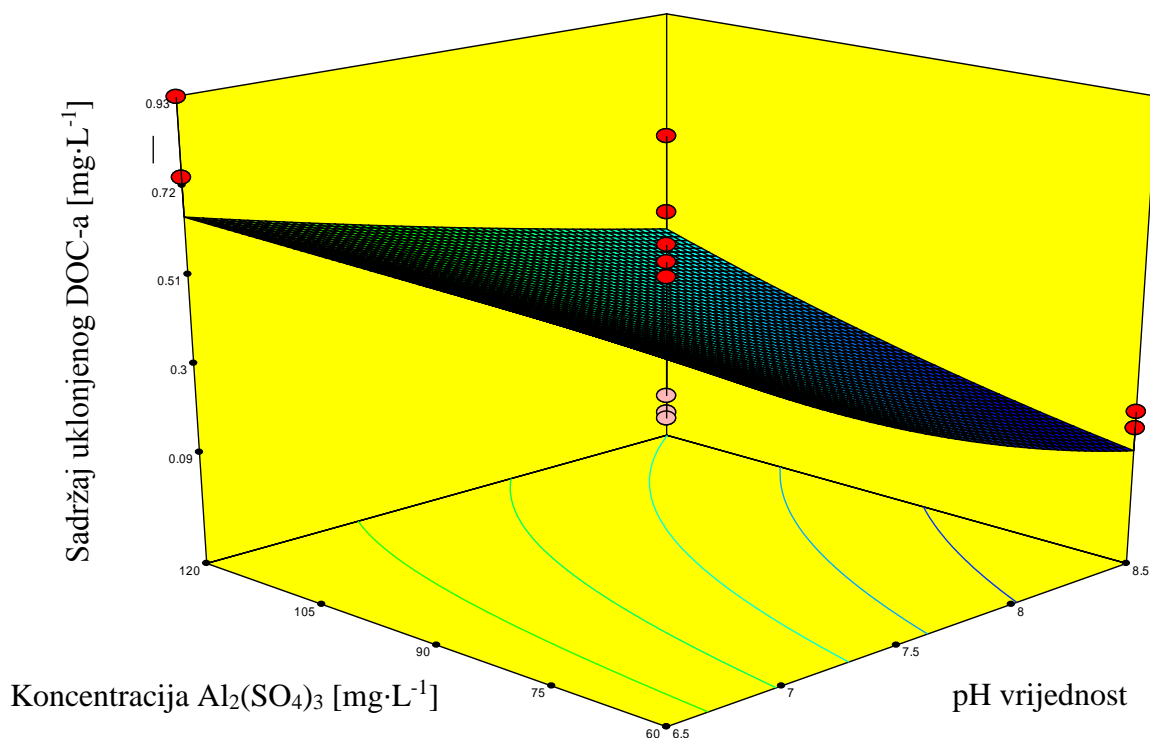
Glavni pokus, željezo(III) klorid		
Točka	Koncentracija koagulanta($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH vrijednost
1	10	4,50
2	10	5,50
3	10	6,50
4	20	5,50
5	30	4,50
6	30	5,00
7	30	5,50
8	30	6,00
9	30	6,50
10	40	5,50
11	50	4,50
12	50	5,50
13	50	6,50



Slika 20. Shema glavnog seta pokusa za željezo(III) klorid

Točka 7 ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 5,50) predstavlja centralnu točku centralno kompozitnog plana pokusa i kao takva, ponavljana je 8 puta radi isključivanja mogućnosti linearnosti modela.^{[19][20]} Ostale točke predstavljaju aksijalne točke plana pokusa i kao takve nisu ponavljane.

Istovjetno željezo(III) kloridu, odzivne površine za aluminij-sulfat ilustrirane su dijagramom na slici 21.



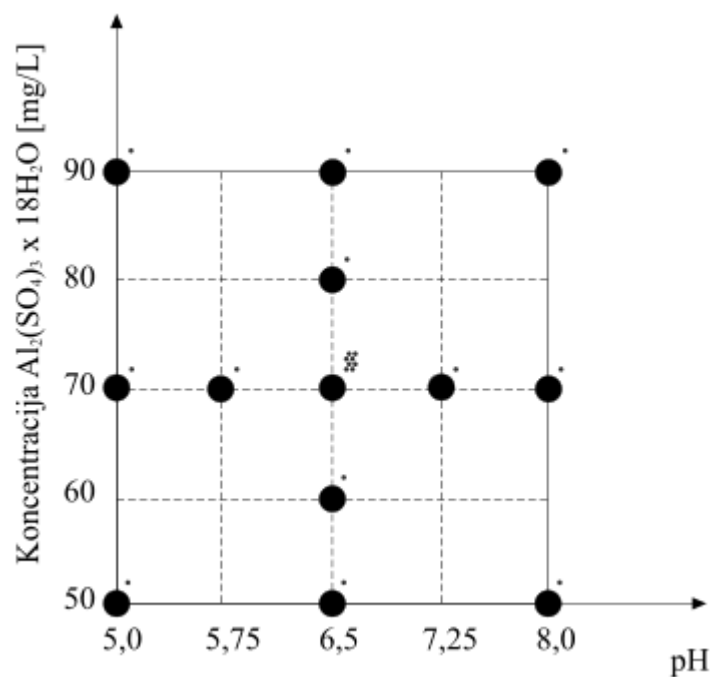
Slika 21. Odzivna površina preliminarnog seta pokusa za aluminij-sulfat

Izgrađen model dobiven podacima preliminarnog pokusa ukazuje na to da je jedini značajni faktor kiselost, odnosno pH vrijednost sirovog uzorka. Porastom vrijednosti pH pada i količina uklonjenog otopljenog organskog ugljika. Uz porast ili smanjenje koncentracije koagulanta ne događa se nikakva značajna promjena rezultata, stoga nije potrebno razmatranje promjene koncentracije koagulanta, odnosno odgovarajućih doza.

Vrijednosti prihvaćene za izradu glavnog seta pokusa korištenjem aluminij-sulfata dane su u tablici 14.

Tablica 14 Vrijednosti glavnog seta pokusa za aluminij-sulfat

Glavni pokus, aluminij-sulfat		
Točka	Koncentracija koagulanta ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH vrijednost
1	50	5,00
2	50	6,50
3	50	8,00
4	60	6,50
5	70	5,00
6	70	5,75
7	70	6,50
8	70	7,25
9	70	8,00
10	80	6,50
11	90	5,00
12	90	6,50
13	90	8,00



Slika 22. Shema glavnog seta pokusa za aluminij-sulfat

Centralnu točku centralno kompozitnog plana pokusa predstavlja točka 7 ($70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 6,50) i kao takva ponavljana je 8 puta radi isključivanja mogućnosti linearnosti modela. Ostale točke predstavljaju aksijalne točke plana pokusa i kao takve nisu ponavljane.

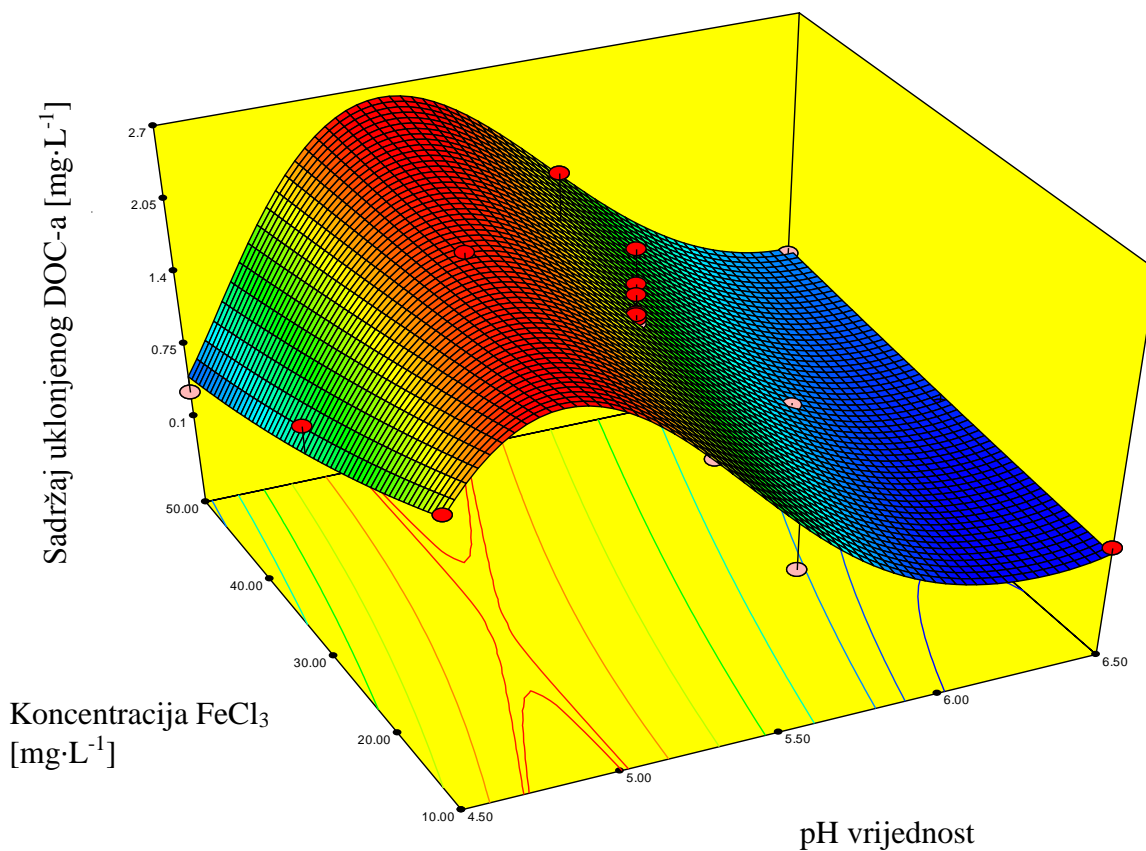
4.2. Rezultati glavnog seta pokusa

Odabir vrijednosti za doze koagulanata i kiselost uzorka temeljen je na dobivenim rezultatima i uvidom u dijagrame za preliminarni set pokusa. Rezultati glavnog seta pokusa za željezo(III) klorid dani su u tablici 15.

Tablica 15 Rezultati glavnog seta pokusa za željezo(III) klorid

Koagulant željezo(III) klorid					
<i>Red. br.</i>	<i>Redoslijed</i>	<i>Broj posude</i>	<i>pH</i>	<i>Konc., mg·L⁻¹</i>	<i>DOC, mg·L⁻¹</i>
4	1	Block 1	5,50	50	1,909
1	2	Block 1	5,50	30	1,473
2	3	Block 1	5,50	30	1,770
3	4	Block 1	4,50	30	2,411
5	5	Block 2	5,50	10	2,959
8	6	Block 2	5,50	30	2,069
6	7	Block 2	4,50	50	3,403
7	8	Block 2	6,50	30	3,990
10	9	Block 3	5,00	30	1,229
9	10	Block 3	6,50	10	3,452
12	11	Block 3	5,50	40	1,397
11	12	Block 3	5,50	30	2,112
13	13	Block 4	4,50	10	1,801
15	14	Block 4	5,50	30	2,072
14	15	Block 4	6,00	30	3,148
16	16	Block 4	5,50	30	1,861
18	17	Block 5	5,50	20	2,669
17	18	Block 5	6,50	50	3,214
20	19	Block 5	5,50	30	2,034
19	20	Block 5	5,50	30	2,019

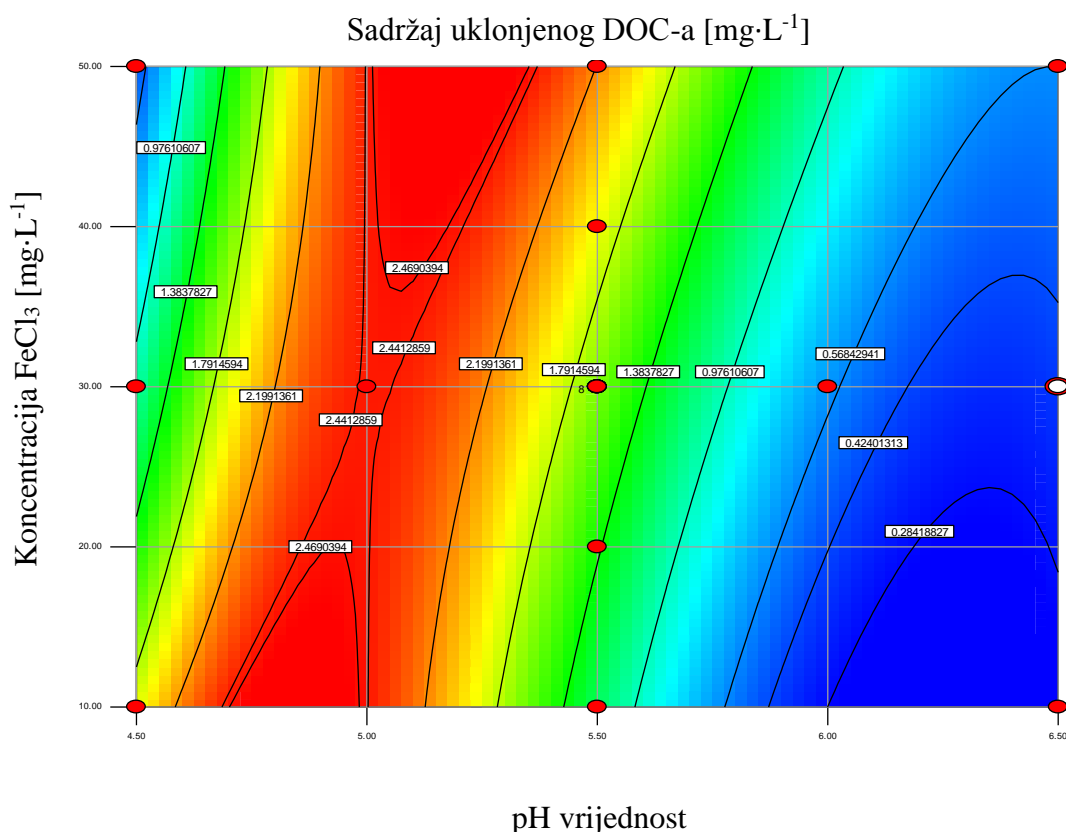
Odabir vrijednosti za doze koagulanata i kiselost uzorka temeljen je na dobivenim rezultatima i uvidom u dijagrame za preliminarni set pokusa.



Slika 23. Odzivna površina glavnog seta pokusa za željezo(III) klorid

Prema podacima izgrađen je model. Metodologijom odzivne površine dobiven je dijagram količine uklonjenog otopljenog organskog ugljika uz promjenu pH vrijednosti i doza koagulanata.

Prema dijagramu prikazanom na slici 23 vidljivo je da postoji područje maksimalnog uklanjanja otopljenog organskog ugljika koje se nalazi u zoni oko pH 5,0 i pri višim dozama željezo(III) klorida.



Slika 24. Konturni dijagram odzivne površine glavnog seta pokusa za željezo(III) klorid

Prikaz na slici 24 pomoću konturnog dijagrama pokazuje područje najvećeg uklanjanja otopljenog organskog ugljika, označenog crvenom bojom.

Za ovaj set pokusa regresijskom analizom dobivena je funkcija odziva (15) (uklanjanje otopljenog organskog ugljika) u odnosu na pH vrijednost i koncentraciju (dozu) koagulanta.

$$\begin{aligned} \sqrt{\Delta DOC} = & 0,76976 \cdot pH^3 - 0,014945 \cdot pH^2 \cdot \gamma(\text{FeCl}_3) - 12,71206 \\ & \cdot pH^2 + 0,17653 \cdot pH \cdot \gamma(\text{FeCl}_3) - 0,50902 \cdot \gamma(\text{FeCl}_3) \\ & + 68,63194 \cdot pH - 120,01446 \end{aligned} \quad (15)$$

Za provjeru regresijske funkcije odrađeni su pokusi. Rezultati pokusa, njihove očekivane vrijednosti te postotak odstupanja od vrijednosti dobivenih regresijskom funkcijom dani su u tablici 16.

Tablica 16 **Vrijednosti odvajanja otopljenog organskog ugljika i odstupanja od formule za željezo(III) klorid**

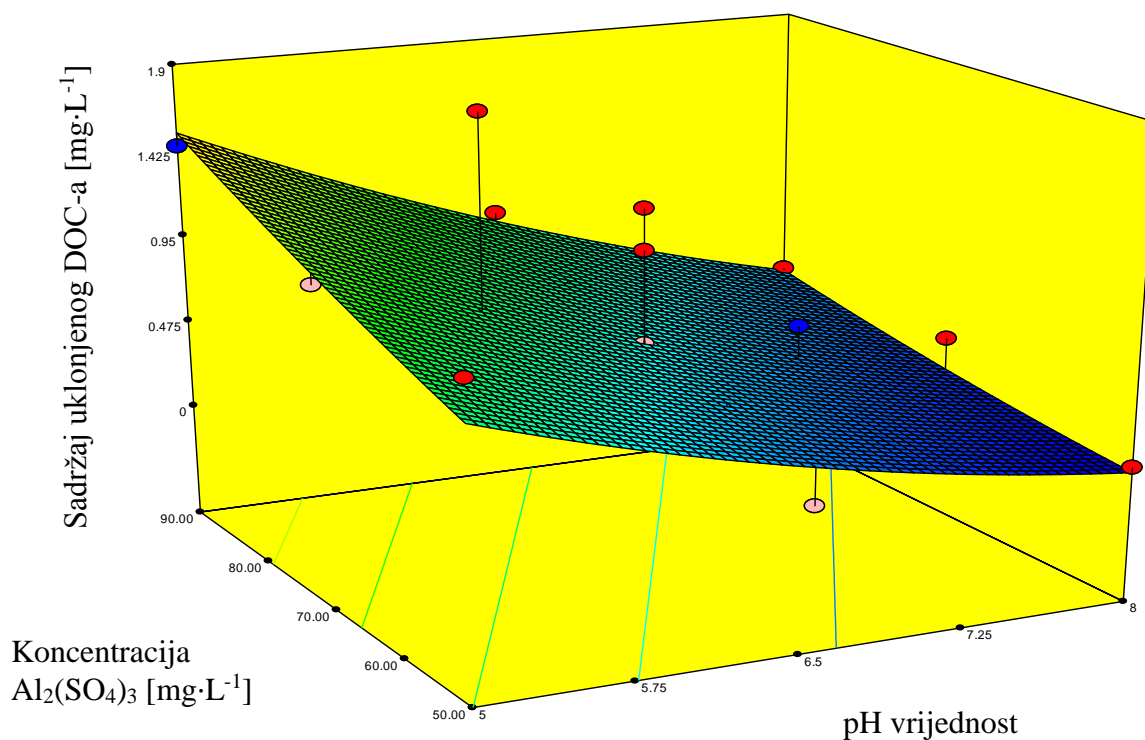
Odstupanje od regresijske formule, željezo(III) klorid				
<i>Koncentracija koagulanta ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)</i>	<i>pH vrijednost</i>	<i>Izmjerena razlika, DOC ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)</i>	<i>Izračunata razlika, DOC ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)</i>	<i>Odstupanje (%)</i>
20	5,30	2,017	1,927	4,45
45	6,20	1,432	0,642	55,15

Rezultati provjere regresijske funkcije padaju unutar područja očekivane vrijednosti, što potvrđuje preciznost određivanja odziva temeljem gornje funkcije. Rezultati glavnog seta pokusa za aluminij-sulfat dani su u tablici 17.

Tablica 17 Rezultati glavnog seta pokusa za aluminij-sulfat

Koagulant aluminij-sulfat					
<i>Red. br.</i>	<i>Redoslijed</i>	<i>Broj posude</i>	<i>pH</i>	<i>Koncentracija, mg·L⁻¹</i>	<i>DOC, mg·L⁻¹</i>
4	1	Block 1	5,00	90	2,270
2	2	Block 1	6,50	70	3,502
3	3	Block 1	6,50	70	3,374
1	4	Block 1	6,50	70	3,168
8	5	Block 2	6,50	90	2,814
7	6	Block 2	8,00	70	3,346
6	7	Block 2	5,00	70	2,650
5	8	Block 2	6,50	50	3,580
9	9	Block 3	6,50	60	3,461
12	10	Block 3	6,50	80	3,387
10	11	Block 3	5,75	70	1,851
11	12	Block 3	7,25	70	3,174
15	13	Block 4	6,50	70	3,460
13	14	Block 4	6,50	70	3,411
16	15	Block 4	6,50	70	2,628
14	16	Block 4	5,00	50	2,700
18	17	Block 5	6,50	70	2,435
20	18	Block 5	6,50	70	2,661
17	19	Block 5	8,00	50	3,620
19	20	Block 5	8,00	90	3,327

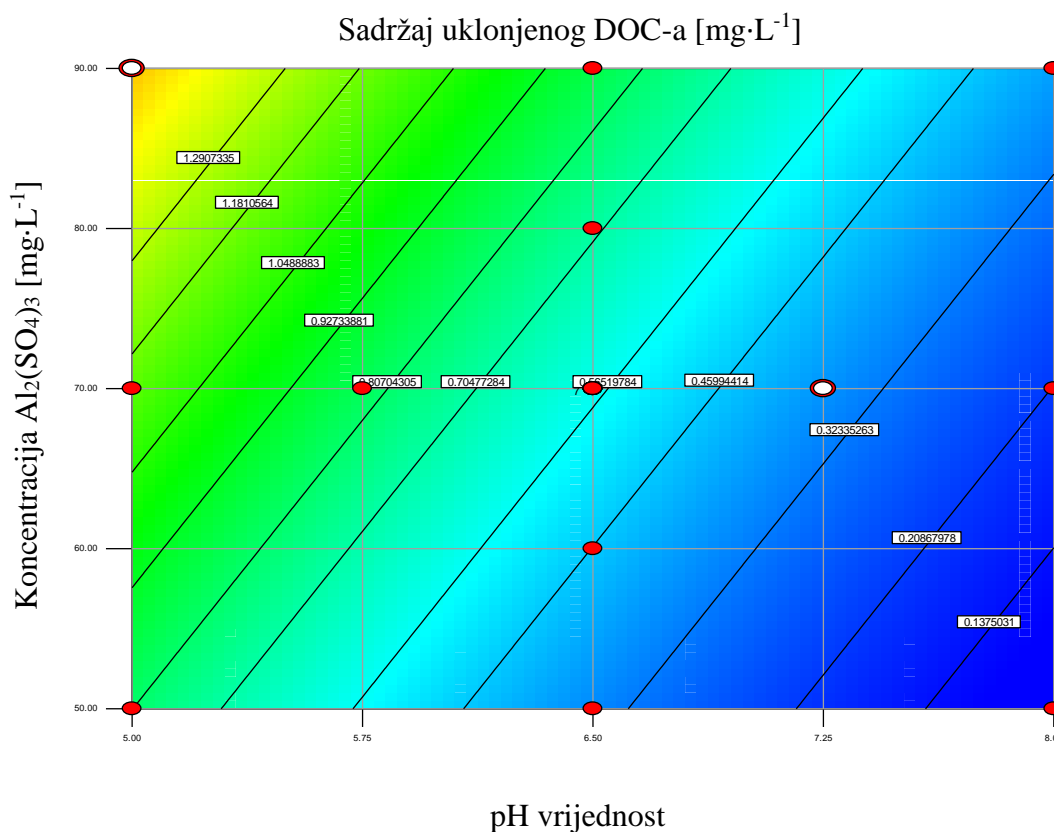
Istovjetno željezo(III) kloridu, izrađen je model za aluminij-sulfat, koji ne pokazuje značajne rezultate po pitanju faktorskog plana pokusa.



Slika 25. Odzivna površina glavnog seta pokusa za aluminij-sulfat

Prema dijagramu na slici 25 vidljiv je linearan trend krivulja. Nezakrivljenost plohe ukazuje na jednoznačnu korelaciju između udjela odvojenog otopljenog organskog ugljika i pH vrijednosti uzorka.

U ovom slučaju različite doze koagulant ne uzrokuju velike varijacije u količini uklonjenog otopljenog organskog ugljika uslijed promjene pH vrijednosti, odnosno međudjelovanje je slabije u odnosu na željezo(III) klorid.



Slika 26. Konturni dijagram odzivne površine glavnog seta pokusa za aluminij-sulfat

Konturni dijagram prikazuje linearni trend krivulje odvajanja otopljenog organskog ugljika naspram pH vrijednosti i doze koagulanta.

Za ovaj set pokusa regresijskom analizom dobivena je funkcija odziva (16) u odnosu na pH vrijednost i koncentraciju koagulanta.

$$\sqrt{\Delta DOC} = 8,4788 \cdot 10^{-3} \cdot \gamma(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}) - 0,20444 \cdot pH + 1,49709 \quad (16)$$

Rezultati pokusa za provjeru regresijske funkcije, njihove očekivane vrijednosti te postotak odstupanja od vrijednosti dobivenih regresijskom funkcijom dani su u tablici 18.

Tablica 18 **Vrijednosti odvajanja otopljenog organskog ugljika i odstupanja od formule za aluminij-sulfat**

Odstupanje od regresijske formule, aluminij-sulfat				
<i>Koncentracija koagulanta ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)</i>	<i>pH vrijednost</i>	<i>Izmjerena razlika, DOC ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)</i>	<i>Izračunata razlika, DOC ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)</i>	<i>Odstupanje (%)</i>
80	5,25	1,342	1,214	9,51
65	6,15	0,544	0,625	14,93

I kod aluminij-sulfata rezultati padaju unutar područja očekivane vrijednosti, što također potvrđuje preciznost određivanja odziva temeljem gornje funkcije.

Može se zaključiti da je za postizanje optimalnih iznosa odvajanja otopljenog organskog ugljika uz korištenje aluminij-sulfata kao koagulanta potrebno dodatno zakiseljavanje uzorka na vrijednosti ispod pH 5,0 uz povećanje doze koagulanta na iznad $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Provođenje takvog postupka jedino je od znanstvenog značaja, s obzirom na to da je za postizanje početnih uvjeta, dakle zakiseljavanje uzorka od 2 L, potreban neznačajan utrošak kiseline i koagulanta. Za isti postupak na industrijskim razinama utrošak kiseline i koagulanta bitno raste, s obzirom na to da se kod takvih procesa govori o redovima veličine $10^3 - 10^5 \text{ L}$ po uzorku.

4.3. Usporedba učinkovitosti koagulanata

Za usporedbu dvaju različitih koagulanata potrebno je svesti koncentracije jednog koagulanta na ekvivalentnu koncentraciju drugog. Za to se služimo odnosima ekvivalentnih masa, prema jednadžbi (17):

$$\gamma(FeCl_3) = \frac{\gamma(Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O)}{E_t(Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O)} \cdot E_t(FeCl_3) \quad (17)$$

gdje je E_t ekvivalentna masa, a γ koncentracija koagulanta.

Jednadžba (18) za određivanje ekvivalentne mase glasi:

$$E_t = \frac{M}{Z} \quad (18)$$

gdje M predstavlja molarnu masu, a Z faktor ekvivalentnosti.

Za različite koncentracije aluminij-sulfata dane su ekvivalentne koncentracije željezo(III) klorida, prema tablici 19.

Tablica 19 Ekvivalentne koncentracije koagulanata

Ekvivalentne koncentracije koagulanata	
<i>Aluminij-sulfat (mg·L⁻¹)</i>	<i>Željezo(III) klorid (mg·L⁻¹)</i>
50	24,35
60	29,22
70	34,09
80	38,96
90	43,83

Iz tablice 19 vidljivo je da je za dozu od 50 mg·L⁻¹ aluminij-sulfata ekvivalentna doza željezo(III) klorida 24,35 mg·L⁻¹. Za postizanje jednakih količina reaktivnih tvari koje sudjeluju u procesu koagulacije potrebna je dvostruko veća količina aluminij-sulfata u odnosu na željezo(III) klorid.

Po pitanju rezidualne koncentracije kationa željeza i aluminija zamijećena je povećana koncentracija jedino kod viših doza koagulanta i pri nižim pH vrijednostima. Za željezo(III) klorid zamijećena je povećana koncentracija pri dozi od 50 mg·L⁻¹ i pH vrijednosti 4,50, dok je kod aluminij-sulfata povišena koncentracija kationa aluminija primijećena kod 90 mg·L⁻¹ i

pri pH vrijednosti 5,00 te $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i pri istoj pH vrijednosti. Kako je i bilo očekivano, najveće koncentracije pojavile su se u najvišim točkama plana pokusa. S obzirom na to da su iznosom te vrijednosti veće od $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ za aluminij (maksimalna koncentracija koju preporučuje Svjetska zdravstvena organizacija)^[14] preporučuje se izbjegavanje tih kombinacija doza koagulanta i pH vrijednosti.

5. ZAKLJUČAK

Uvođenje modificirane koagulacije u postrojenja za pripremu vode donosi značajnije povećanje troškova na račun količine potrebnih reagensa. Izvođenjem faktorskog plana pokusa unutar tehnološki prihvatljivog vremenskog perioda moguće je doći do podataka o optimalnim uvjetima vođenja procesa. Eksperimentalni dio rada potvrdio je postojanje velikih razlika u kvaliteti izrade modela u odnosu na OFAT metodu. Primjena ovakvog načina vođenja laboratorijskih istraživanja dovodi do pouzdanijih rezultata i omogućuje uvid u međudjelovanje dvaju ili više faktora. Optimiranje procesa se stoga svodi na jednostavan zaključak o pozicioniranju procesa unutar područja ekstrema.

Kroz laboratorijske analize određene su regresijske formulacije modela temeljem kojih je moguće pronaći optimalne točke za vođenje ovog procesa. Za naša istraživanja to su točke u području oko $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i pH 5,15 za željezo(III) klorid i $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i pH 5,00 za aluminij-sulfat.

Analizom optimalne točke aluminij-sulfata rezultati su pokazali da je koncentracija kationa aluminija porasla na vrijednosti iznad koncentracije preporučene prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji.^[14] Daljnje pomicanje granica prema tom vrhu nema praktičnu primjenu. Utrošak kiseline za spuštanje pH vrijednosti do tih područja, zajedno s utroškom lužine za neutraliziranje vode tehnološki je neisplativo i ne preporučuje se.

LITERATURA

- [1] United States Environmental Protection Agency: Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual, EPA, 1999.
- [2] Letterman, R. D., Yiacoumi, S.: Coagulation and Flocculation, Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water 6th edition, American Water Works Association, 2010.
- [3] Schulten, H.R., Schnitzer, M.: A State-of-the-Art Structural Concept for Humic Substances. *Naturwissenschaften* 80(1): 29-30, 1993.
- [4] Delphos, P. J., Wesner, G. M.: Mixing, Coagulation, and Flocculation, Water Treatment Plant Design, American Water Works Association, 2012.
- [5] García, I.: Removal of natural organic matter by enhanced coagulation in Nicaragua, Department of Chemical Engineering and Technology Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden, 2005.
- [6] Engelhardt, T. L.: Coagulation, Flocculation and Clarification of Drinking Water, HACH, 2010.
- [7] Eikebrokk, B., Juhna, T., Østerhus, S. W.: Water treatment by enhanced coagulation – Operational status and optimization issues, *TECHNEAU*, 2006.
- [8] EPA: Controlling DBPs and Microbial Contaminants in Drinking Water, *SAD*, 2001.
- [9] American Water Works Association: 5310 Total Organic Carbon (TOC), Standard Method, *SAD*, 2006.
- [10] Shimadzu Co.: TOC-VCPH User Manual, Japan, 2003.
- [11] Lide, D. R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics, National Institute of Standards and Technology, 2003.
- [12] Weishaar, J.L. et al.: Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon, *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, No. 20, *SAD*, 2003.
- [13] Generalić, E.: "Apsorbancija." *Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar*, web-stranica: <http://glossary.periodni.com>, KTF-Split, 2015.
- [14] World Health Organization: Aluminium in Drinking-water, Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed., WHO, Ženeva, 1998.

- [15] Juretić, H., Smoljanić, G., Ahac, I.: Removal of natural organic matter from surface waters by enhanced coagulation, Laboratory Competence 2015, CROLAB, Zagreb, 2015.
- [16] Ghafari, S. et al.: Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum, Journal of Hazardous Materials 163, p. 650 – 656, 2009.
- [17] Zularisam, A.W., Ismail, A.F., Salim M.R., Sakinah, Mimi, Matsuura, T.: Application of coagulation–ultrafiltration hybrid process for drinking water treatment: Optimization of operating conditions using experimental design, Separation and Purification Technology 65, p. 193 – 210, 2009.
- [18] Kastl, G., Arumugam, S., Fisher, I.: Modelling DOC Removal by Enhanced Coagulation, CRC for Water Quality and Treatment, SAD 2008.
- [19] Montgomery, D.C., Runger, G.C.: Applied Statistics and Probability for Engineers, 3rd ed., SAD, 2002.
- [20] Montgomery, D.C.: Design and Analysis of Experiments, 5th ed., SAD, 2001.
- [21] Kottegoda, N. T., Rosso, R.: Applied statistics for civil and environmental engineers, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1997.
- [22] Cajner, H.: Višekriterijsko adaptivno oblikovanje planova pokusa, Doktorski rad, Zagreb, 2011.
- [23] Wahid, Z., Nadir, N.:Improvement of One Factor at a Time Through Design of Experiments, World Applied Science Journal 21 (Mathematical Applications in Engineering): 56-61, 2013.
- [24] Czitrom, V.: One-Factor-at-a-Time Versus Designed Experiments, The American Statistician, Vol. 53, No. 2, SAD, 1999.

PRILOZI

I. CD-R disk